UNIVERSUM: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научный журнал
Издается ежемесячно с декабря 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: технические науки

Выпуск: 10(91)

Октябрь 2021

Часть 4

Москва
2021

УДК 62/64+66/69

ББК 3

U55

Главный редактор:

Ахметов Сайранбек Махсутович, д-р техн. наук;

Заместитель главного редактора:

Ахмеднабиев Расул Магомедович, канд. техн. наук;

Члены редакционной коллегии:

Горбачевский Евгений Викторович, канд. техн. наук;

Демин Анатолий Владимирович, д-р техн. наук;

Елисеев Дмитрий Викторович, канд. техн. наук;

Звездина Марина Юрьевна, д-р. физ.-мат. наук;

Ким Алексей Юрьевич, д-р техн. наук;

Козьминых Владислав Олегович, д-р хим. наук;

Ларионов Максим Викторович, д-р биол. наук;

Манасян Сергей Керопович, д-р техн. наук;

Мажидов Кахрамон Халимович, д-р наук, проф;

Мартышкин Алексей Иванович, канд.техн. наук;

Мерганов Аваз Мирсултанович, канд.техн. наук;

Пайзуллаханов Мухаммад-Султанхан Саидвалиханович, д-р техн. наук;

Серегин Андрей Алексеевич, канд. техн. наук;

Усманов Хайрулла Сайдуллаевич, канд.техн. наук;

Юденков Алексей Витальевич, д-р физ.-мат. наук;

Tengiz Magradze, PhD in Power Engineering and Electrical Engineering.

U55 Universum: технические науки: научный журнал. – № 10(91). Часть 4. М., Изд. «МЦНО», 2021. – 96 с. – Электрон. версия печ. публ. – <http://7universum.com/ru/tech/archive/category/1091>

ISSN : 2311-5122

DOI: 10.32743/UniTech.2021.91.10-4

Учредитель и издатель: ООО «МЦНО»

ББК 3

© ООО «МЦНО», 2021 г.

Содержание

Химическая технология	5
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТЕНИЙ РОДА <i>Vicia</i> В КАЧЕСТВЕ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ	5
Рахимова Шахноза Хакимджановна	
Рахматов Хасан Акрамович	
Агзамова Манзура Адхамовна	
Межлумян Лариса Гайковна	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА	10
Саитов Бойсаид Усмонович	
Тохиров Муроджон Ихтиёр угли	
Умаров Шерали Анваржонович	
Ураков Хусайн Борат угли	
Каримов Мурод Махмудович	
Алимухамедов Музаффар Ганиевич	
Адилов Равшан Иркинович	
СНИЖЕНИЕ СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ ПРИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ В УСТАНОВКЕ ЭЛОУ-АВТ	16
Сайдалиев Бурхон Якубович	
РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ЛЕГКИХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ	19
Сайдалиев Отабек Турабекович	
ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ ПОЛУЧЕНИИ УДОБРИТЕЛЬНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ	22
Сапаров Акмал Абдурахманович	
Султонов Боходир Элбекович	
Гиясидинов Абдуазиз Лутфидинович	
Шамуратова Махинбану Раметуллаевна	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	28
Тавашов Шахзод Хужахматович	
Фарманов Бехзод Илхомович	
Дадаходжаев Абдулла Турсунович	
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНОВОГО МОНОМЕРА МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА	32
Ташбаев Хужамберди Мингяшарович	
Нуруллаев Шавкат Пайзиевич	
Мадиев Руслан Мадиевич	
Алихонова Зухраhon Саидходжаевна	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ ДОЛОМИТА И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	39
Тожимаматова Мукаддам Ёрмахамматовна	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАЕМОСТИ ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ	43
Туляганова Васи́ла Сунатиллаевна	
Абдуллаева Раиса Исма́товна	
Негматов Сайибжан Садикович	
Туйчиева Махлиё Обиджон кизи	
Шарипов Фарход Фазлитдинович	
Валиева Гулшан Файзимурадовна	
ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ ТЕТРАКАРБАМИДОХЛОРАТА КАЛЬЦИЯ – МОНОХЛОРАТА МОНОЭТАНОЛАМИНА –ВОДЫ	47
Тураев Кахрамон Абдижалилович	
Рахмонов Охунжон Олим ўғли	
Тогашаров Ахат Салимович	
Тухтаев Сайдиахрал	

ВИБРОДЕМПФИРУЮЩИЕ-ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ (ВПС)	52
Улмасов Тулкун Усманович	
Негматов Сайибжан Садинович	
Абед Нодири Сойибжановна	
Наврузов Фарход Маматкулович	
Бозорбоев Шухрат Абдурахимович	
Жавлиев Сирожиддин Суюнович	
Махаммаджонов Зохидулло Улугбек угли	
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УВЛАЖНЯЮЩЕГО КРЕМА ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ КОСТОЧКОВЫХ МАСЕЛ	58
Хакимова Зулфияхон Азизовна	
Рузибаев Акбарали Турсунбаевич	
Салижанова Шахнозахон Дилмуродовна	
Гаипова Шахнозахон Саидазим кизи	
РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕДУКТОРНОЙ СМАЗКИ	62
Хамидов Босит Набиевич	
Ганиева Сайера Хуршитовна	
Игамкулова Наргиса Абдувалиевна	
Фарходов Суннатулло Шухрат угли	
Юлдошов Фазлиддин Алишер угли	
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОГО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ	67
Шаймарданова Мохичехра Алмардановна	
Меликулова Гавхар Эшбоевна	
Хужамбердиев Шерзод Мусурманович	
Мирзакулов Холтура Чориевич	
УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА НАТУРАЛЬНОМ ШЕЛКЕ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРА	73
Шеркулова Наргиза Рустамбековна	
Давлатов Расулжон Маматкулович	
Негматов Саибжан Садыкович	
Негматова Малика Насыржановна	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ШЕЛКА	79
Шеркулова Наргиза Рустамбековна	
Давлатов Расулжон Маматкулович	
МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ	86
Якубов Бекзод Бахрамджанович	
Ибадуллаев Ахмаджон Сабирович	
Якубова Дилнора Кахрамановна	
Тешабаева Элмира Убайдуллаевна	
Электроника	93
ОПТОЭЛЕКТРОННОЕ МЕХАТРОННОЕ УСТРОЙСТВО С ДИСТАНЦИОННЫМ УПРАВЛЕНИЕМ	93
Урозалиев Гайратжон Туронович	

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI - 10.32743/UniTech.2021.91.10.12417

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТЕНИЙ РОДА VICIA В КАЧЕСТВЕ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ

Рахимова Шахноза Хакимджановна

ст. науч. сотр.,

PhD лаборатории химии высокомолекулярных соединений
Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: shahnoza2380@mail.ru

Рахматов Хасан Акрамович

мл. науч. сотр. лаборатории лекарственных растений

Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Агзамова Манзура Адхамовна

д-р хим. наук,

ст. науч. сотр. лаборатории химии терпеноидов и фенольных соединений
Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: agzamova_manzura@mail.ru

Межлумян Лариса Гайковна

канд. хим. наук,

ст. науч. сотр. лаборатории химии высокомолекулярных соединений
Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

STUDY VICIA GENUS PLANTS AS FEED ADDITIVE

Shakhnoza Rakhimova

PhD of the laboratory of chemistry of high molecular compounds
of the Institute of Chemistry of Plant Substances
named after acad. S. Yu. Yunusov of the Academy of Sciences,
Uzbekistan, Tashkent

Hasan Rakhmatov

Junior researcher of the medicinal plants laboratory
of the Institute of Chemistry of Plant Substances
named after acad. S. Yu. Yunusov of the AS.,
Uzbekistan, Tashkent

Manzura Agzamova

DSc. in chemistry,
senior researcher of the laboratory chemistry of terpenoides and phenol substances
of the Institute Chemistry of Plant Substances
named after acad. S. Yu. Yunusov of the AS.,
Uzbekistan, Tashkent

Larisa Mezhlumyan

Candidate of Chemical Sciences,
senior researcher of the laboratory of chemistry of high molecular compounds
of the Institute of Chemistry of Plant Substances
named after acad. S. Yu. Yunusov of the AS.,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследованы растения рода *Vicia*: *Viciasativa*, *V. angustifolia*, *V. villosa*, культивируемые в Сырдарьинской области Республики Узбекистан с целью их применения в качестве кормов и кормовых добавок в животноводстве. При фармакологическом изучении плодов *Vicia sativa* и *V. villosa* острого токсического действия не наблюдали, т.е. образцы растений рода *Vicia*, не содержат вицианин и другие цианогенные компоненты. Выделенный состав белков растений рода *Vicia* и кормового гороха содержит весь набор аминокислот.

ABSTRACT

Plants of the genus *Vicia*: *Viciasativa*, *V. angustifolia*, *V. villosa*, cultivated in the Syrdarya region of the Republic of Uzbekistan have been investigated for the purpose of their use as feed and feed additives for animals. Pharmacological studies of the fruits of *Vicia sativa* and *V. villosa*, no have showed acute toxic effect, i.e. samples of plants of the genus *Vicia* do not contain vicianin and other cyanogenic compounds. Composition of proteins, isolated from plants of genus *Vicia* and fodder peas contain the entire set of amino acids.

Ключевые слова: *Viciasativa*, *V. angustifolia*, *V. villosa*, вицианин, цианогруппа, пикриновая кислота, аминокислоты, белки, кормовой горох.

Keywords: *Viciasativa*, *V. angustifolia*, *V. villosa*, vicianin, cyan-groups, picric acid, amino acids, proteins, fodder pea.

Введение. Некоторые растения рода *Vicia* находят применение в качестве кормовых в животноводстве. Вика посевная, *Vicia sativa*, имеет еще такие названия, как горошек посевной, вика, мышинный горох.

Из растения *V. sativa* производят питательную зеленую массу, сено, силос, делают травяную и зерновую муку, а также изготавливают дробленые зерна. Растение высевается на зеленый корм в смеси с другими культурами: пшеницей, овсом, подсолнечником, кукурузой. Горошек посевной является кормовым растением, а также имеются сведения и о ядовитости. В литературе описаны исследования, выявившие наличие в плодах *V. sativa* гликозида вицианина, содержащего цианогруппу и являвшегося причиной отравления скота при скармливании.

Вика посевная однолетнее травянистое растение с лежащим стеблем, 20-80 см высотой.

Плод – продолговатый боб буроватого цвета, 5-7 см длины. Семена округлые, различной окраски, однотонные или пестрые. Растение цветет в мае – июле, плодоносит с июня [1].

Из литературным известно, что в составе растения содержатся также лигнины, стероиды: ситостерин, 7-стигмастерин, витамин С, каротиноиды: лютеин, каротин, виолаксантин, зеаксантин, криптоксантин и неоксантин.

В семенах же этого растения обнаружены углеводы: вербаскоза и галактоза, а также азотсодержащее соединение вицин, а также циклитолы.

Растение является питательным кормом с большим содержанием белковых веществ. Протеина в сене вики яровой содержится 15-20%, в зерне – 28-30% [2].

Основная цель данной работы является выявление вицианина в растениях рода *Vicia*: *V. sativa*,

V. angustifolia, *V. villosa*, культивируемых в Сырдарьинской области Республики Узбекистан.

Нами изучен аминокислотный состав выделенных белков из исследуемых видов растений рода *Vicia* и кормового гороха (См. таблица 1).

Получены суммы спиртовых экстрактов растений *V. sativa*, *V. angustifolia*, *V. villosa*. Проведена ТСХ в системе растворителей хлороформ-метанол (6:4). По данным литературы, вицианин в данной системе растворителей имеет значение R_f 0.51.

В области этого значения на хроматограммах никаких соединений обнаружено не было. Экстракты были исследованы на присутствие цианосодержащих соединений при помощи пробы с пикриновой бумагой. Анализ проводили по стандартной методике.

Образование изопурпуровой кислоты в присутствии синильной кислоты и пикрата натрия улавливается на специально приготовленных реактивных пикриново-содовых бумажках, которые окрашиваются в различные оттенки красного цвета, в зависимости от количества образующейся синильной кислоты.

Таблица 1.

Аминокислотный состав суммарного белка гороха кормового и растений рода *Vicia*

№	Аминокислоты	Горох кормовой %	<i>V. sativa</i> , %	<i>V. villosa</i> , %	<i>V. angustifolia</i> %
1	Asp (Аспарагин)	0,54	0,76	0,44	0,48
2	Thr (Треонин)	0,24	0,18	0,22	0,36
3	Ser (Серин)	0,32	0,28	0,34	0,38
4	Glu (Глутамин)	1,04	1,60	1,06	0,40
5	Pro (Пролин)	0,58	0,22	0,58	0,50
6	Gly (Глицин)	0,30	0,26	0,30	0,16
7	Ala (Аланин)	0,36	0,24	0,32	0,26
8	Cys (Цистеин)	-	-	-	0,46
9	Val (Валин)	0,32	0,30	0,18	0,26
10	Met (Метионин)	0,08	0,06	0,06	0,42
11	Ile (Изолейцин)	0,20	0,18	0,12	0,36
12	Leu (Лейцин)	0,56	0,30	0,88	0,28
13	Tyr (Тирозин)	0,14	0,12	0,14	0,60
14	Phe (Фенилаланин)	0,24	0,40	0,18	0,50
15	His (Гистидин)	0,20	-	0,18	-
16	Lys (Лизин)	0,30	0,20	0,20	0,50
17	Arg (Аргинин)	0,60	0,33	0,38	0,38
Сумма аминокислот в %		6,02	5,37	5,08	6,30

Как видно из таблицы 1, растение *V. Angustifolia* имеет весь набор незаменимых аминокислот – валин, треонин, метионин, изолейцин, лейцин, лизин, фенилаланин, аргинин и по содержанию не уступает белкам кормового гороха.

Установлено, что содержание лизина, который обуславливает пищевую ценность белка и важен для растущих животных в *V. Angustifolia* составляет– 0.5%, в горохе кормовом – 0.3%.

Таким образом, растения культивируемые в Сырдарьинской области Узбекистана, могут быть рекомендованы в качестве корма или добавки к корму для скота. Все изученные образцы растений не содержат вицианина и других цианогенных соединений.

Экспериментальная часть. Для тонкослойной хроматографии использовали пластинки фирмы Merck. Для приготовления реактивной бумаги обыкновенную фильтровальную пропитывают 1%-ным водным раствором пикриновой кислоты, высушивают, затем смачивают в 10%-ном водном растворе соды, снова высушивают и нарезают тонкими полосками в 1 см.

Сухие экстракты растений *V. sativa*, *V. angustifolia*, *V. villosa* тщательно измельчили растиранием в ступке, смачивали водой до консистенции полужидкой кашицы и перенесли в сосуд. Колбу плотно закрывали пробкой с прикрепленной к ее нижнему концу полоской реактивной бумаги и оставили при температуре 30—35°.

В этих условиях происходит гидролитическое расщепление цианогенных гликозидов (если они имеются в испытуемом материале) и освобождение свободной синильной кислоты. Пары последней, вступая в реакцию с пикриновым натрием, которым пропитана реактивная бумага, образуют изопурпуровую кислоту и изменяют цвет бумаги. При полном отсутствии синильной кислоты цвет реактивной бумаги остается прежним (лимонно-желтым). Оценку реакции производили через сутки.

Отсутствие изменения окраски в течение 48 часов дает основание считать результаты исследования отрицательными. Тест с пикриновой бумагой также не выявил цианосодержащего компонента в исследуемых экстрактах.

По литературным данным в семенах *V. sativa* накапливается гликозид вицианин, который обладает токсическим действием.

Исследования острой токсичности экстрактов и плодов *V. sativa*, и *V. villosa*.

Острая токсичность определялась путем скормливания измельченных плодов растений белым мышам из расчета 10 г/кг[3]. Плоды в смеси с хлебом вводились в течение четырех дней по 50 г (корма) на группу. В группах – по 5 мышей обоего пола. Мыши контрольной группы – средняя масса 21.0 г;

первая группа (*V. sativa*) – 21.6 г; вторая группа (*V. villosa*) – 20.4 г.

Через 4 дня введения препарата контрольная группа набрала в массе 1.9 г – 9%; I группа – 4.1 г (19%), II группа – 6 г (29%). Мыши обеих групп имели опрятный вид и по двигательной активности не отличались от мышей контрольной группы.

В процессе исследований ежедневно проводились наблюдения общего состояния; поведение,

употребление воды и корма, состояние шерстяного покрова, выделения кала и мочи и т.п.

Ограничений в двигательной активности в течение приема корма, а также признаков интоксикации и гибели подопытных мышей не наблюдали.

Таблица 2.

Сравнительная оценка *V. sativa* и *V. villosa* контрольной группой на изменение массы тела мышей

Группы	Исходная масса (средн.)	Масса средняя через 4 дня	Разница	Разница (%)
Контроль	21.0	22.9	1.9	9
I - (<i>V. sativa</i>)	21.6	25.7	4.1	19
II - (<i>V. villosa</i>)	20.4	26.4	6.0	29

Результаты изучения измельченных плодов *V. sativa* и *V. villosa* показали, что острого токсического действия исследуемых растений выявлено не было.

Высушенную надземную часть растений измельчали в ступке до однородного состояния, отбирали навески и экстрагировали в течение часа 0.2н NaOH (pH 9.0) в соотношении 1:30 с использованием на магнитной мешалки 500 об/мин.

Полученный экстракт центрифугировали на рефрижераторной центрифуге при скорости 3000 об/мин. в течение 30 мин. Затем в полученном надосадочном растворе (супернатанте) проводили осаждение суммарного белка путем 60% насыщения раствора сухим сульфатом аммония (из расчета 36.88 г (NH₄)₂SO₄ на 100 мл), добавляя его отдельными порциями при перемешивании. Полученную белковую суспензию оставляли в холодильнике на 24 ч для формирования полноценного белкового осадка. Затем, суспензию центрифугировали на рефрижераторной центрифуге при 6000 об/мин. в течение 30 мин. Осадок собирали и растворяли в минимальном объеме (20мл–30мл) 0.2н раствора NaOH [4].

Количественное содержание белка в полученном растворе определяли спектрофотометрическим методом Калькара, путем измерения оптической плотности растворов на спектрофотометре СФ-46 в ультрафиолетовом диапазоне при длине волны 260 и 280 нм [5].

В результате анализа было определено, что в горохе кормовом содержится –4.8% белка, в надземной части *V. sativa*– 6.4%, в *V. villosa*– 8.8 % и *V. angustifolia*– 7.2% белка.

Аминокислотный состав выделенных белков определяли после диализа полученных белковых растворов в проточной воде в течение 24 часов с использованием полупроницаемых мембран для удаления низкомолекулярных компонентов с ММ ниже 10 000 Да.

Обессоленные белковые растворы лиофильно высушивали и отбирали навески белка массой –50 мг.

Гидролиз проводили 5.7 н соляной кислотой при 110°C в течение 24 часов в вакууме.

По окончании реакции гидролизаты упаривали и определяли аминокислотный состав на аминокислотном анализаторе марки [6, 7]. Затем гидролизаты растворяли в определенном объеме буферного раствора и наносили на хроматографическую колонку анализатора.

Идентификацию и расчет аминокислот провели, предварительно проанализировав образцы стандартных растворов аминокислот с известной концентрацией. Содержание аминокислот С (нмоль) рассчитывали по площади пика, на основании построения калибровочного графика стандартных растворов аминокислот.

Расчет количественного содержания каждой аминокислоты (%) проводили по следующей формуле:

$$C = \frac{C \text{ (нмоль)} \times MM \times 10^{-4}}{m} \times V_p$$

С – концентрация каждой аминокислоты в выделенном белке (%),

С (нмоль)–концентрация каждой аминокислоты, рассчитанная на основании площади пика аминокислоты по графику стандартных растворов аминокислот, выраженная в нмолях.

ММ–молекулярная масса каждой аминокислоты, М–навеска белка анализируемого образца, взятая для проведения кислотного гидролиза (мг).

V_p–объем буферного раствора гидролизата при нанесении на хроматографическую колонку аминокислотного анализатора (0.1–0.5 мл).

Список литературы:

1. Губанов И.А. и др. *Vicia sativa L.* – Горошек посевной, или Вика посевная: В кн.: Иллюстрированный определитель растений Средней России. - М.: 2003.- 484 с.
2. Павлова Н.С. *Vicia cracca L.* – Горошек мышиный. В кн.: Сосудистые растения советского Дальнего Востока. - Л.: 1989.– С. 306-307.
3. Хабриев Р.У. Методические указания по изучению общетоксического действия фармакологических веществ. В кн.: Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ. - 2005.- С. 41–53.
4. Кочетов Г.А. Практическое руководство по энзимологии. - М.: 1980. – С. 272.
5. Машковский М.Д., Бабаян Э.А. Спектрофотометрический метод определения белка. В кн.: Государственная Фармакопея СССР. - М.:1989.–с. 392.
6. Ермаков А.И., Арасимович В.В. В кн.: Методы биохимического исследования растений.– М.: 1982. - с. 430.
7. Девени Т., Гергей Я. В кн.: Аминокислоты, пептиды и белки.– М.: - 1976.- с. 355.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

Саитов Бойсайд Усмонович

свободный соискатель,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: boysayid93@mail.ru

Тохиров Муроджон Ихтиёр угли

докторант,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: murodjon.tohirov93@mail.ru

Умаров Шерали Анваржонович

докторант,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sheranvarovich@gmail.com

Ураков Хусайн Борат угли

магистр,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sayn9427@gmail.com

Каримов Мурод Махмудович

свободный соискатель,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mmkarimov68@gmail.com

Алимухамедов Музаффар Ганиевич

д-р. техн. наук, профессор,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: mga153@mail.ru

Адилов Равшан Иркинович

д-р. тех. наук, зав. кафедры, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: adilov_ravshan@mail.ru

RESEARCH OF PROCESSES OF OBTAINING RESIN BASED ON FURFURYL ALCOHOL

Boysayid Sayitov

Free researcher,
Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Murodjon Tohirov

PhD student
Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent

Sherali Umarov*PhD student**Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Xusayn Urakov***Master student**Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Murod Karimov***Free researcher,**Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Muzaffar Alimukhamedov***Professor, Doctor of Technical Sciences,
Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent***Ravshan Adilov***Head of department, Doctor of Technical Sciences,
Tashkent Chemical Technological Institute,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Прочность традиционных фурфуроловых олигомеров немного ниже, чем у традиционных термореактивных олигомеров, и они более проницаемы. Это приводит к постепенному снижению роли термореактивных олигомеров в полимерной промышленности. Было показано, что для предотвращения таких случаев использование модификации этих олигомеров различными термопластичными олигомерами является эффективным. В результате достигается синтез высокомолекулярных фурфуроловых олигомеров с улучшенными температурными и механическими свойствами.

ABSTRACT

The strength of traditional furfuryl resins is slightly lower than that of conventional thermoplastic resins and is more permeable. This leads to a gradual decline in the role of thermosetting resins in the polymer industry. In order to prevent such cases, the use of modification of these resins with various thermoplastic resins has been shown to be effective. Systematic work has been done in our scientific laboratory in this regard. As a result, the synthesis of high molecular weight furfuryl resins with improved temperature and mechanical properties is achieved, and the physicochemical and kinetic parameters of the resulting product are studied in depth.

Ключевые слова: высокомолекулярные фурфуроловые олигомеры; гидроксилсодержащий полиэфирполиол; процесс модификации; условия сшивания; фурфуроловый спирт; кислотный катализатор, растворимость олигомеров; падение температуры по методу Уббеллоде; процесс разделения гель-фракции; температуры гелеобразования; свойства термореактивности.

Keywords: High molecular weight furfuryl resins; modification process; sewing conditions; furfuryl alcohol; acid catalyst, solubility of resins; drop temperature in Ubbelode method; gel fraction separation processes; gelation temperatures; thermoreactivity properties; hydroxyl retaining polyester-polyol.

Производство дешевых и недорогих полимеров стало одним из самых перспективных направлений химической промышленности. Мы можем привести олигомеры фурана в качестве примеров высокомолекулярных соединений, отвечающих этим требованиям. Потому что олигомеры фурана получают из возобновляемого сырья - биомассы. Кроме того, по этой теме было проведено много исследований. Одним из мотивирующих факторов для исследований в этой области является сокращение мировых запасов нефти [1-3].

Наличие а и b-водорода, гидроксильных групп и двух двойных связей в молекулах фурфуролового

спирта придает полимерам на их основе ряд ценных физико-химических свойств. В частности, олигомеры фурфуrolа сшиваются при более низкой температуре (140-160 °C) и в нейтральной среде, чем олигомеры на основе других фурановых соединений [4]. Поэтому комплексное изучение образования олигомеров на основе фурфуролового спирта имеет большое практическое значение. В связи с этим был проведен ряд научных исследований. Связующие смолы получали путем модификации части фурфуролового спирта формальдегидом, глиоксалем, глутаральдегидом и использования его в качестве модификатора [5]. Кроме того, $ZnCl_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и смола,

синтезированная из малеинового ангидрида, используются в качестве катализаторов для побочных продуктов фурфурилового спирта и лигнина в производстве ударопрочных композитных материалов, связанных при помощи древесины [6]. Исследованы условия гетерополярной конденсации фурфурилового спирта с различной молекулярной массой формальдегида, предложен новый механизм образования олигомеров фурфурилформальдегида и новая структура путем разделения первичных продуктов поликонденсата [7].

В этом направлении, накопив многолетний опыт получения и комплексного исследования олигомеров (ФО), на основе фурфурилового спирта, ведется систематическая работа на кафедре «Химическая технология высокомолекулярных соединений и пластиков» Ташкентского химико-технологического института им. Т.Р. Абдурашидова. [8-10]

Целью данного исследования является изучение условий синтеза высокомолекулярного термореактивного фурфурильного олигомера.

Методы и материалы

В исследовании использовались следующие предметы: фурфурильный спирт (ХЧ) (ГОСТ 28960-91), адипиновая кислота (ХЧ) (ГОСТ 10558-80), диэтиленгликоль (ХЧ) (ГОСТ 10136-77), малеиновый ангидрид (ХЧ) (ГОСТ 11153-75). Перед использованием фурфурильный спирт экстрагировали в вакууме при температуре 171–172 °С. Показатель преломления экстрагированного фурфурилового спирта составил $n_{D23} = 1,4851$. Диэтиленгликоль откачивали в вакууме (0,90–0,97 кгс / см²) при температуре 133–145 °С. Показатель преломления экстрагированного диэтиленгликоля составил $n_{D20} = 1,4474$.

ВММФО были синтезированы на основе фурфурилового спирта (ФС), гидроксизащитного полиэфирполиола (ГСП) и малеинового ангидрида (МА).

Первоначально был синтезирован гидроксил-содержащий полиэфирный полиполиол (ГСП). Для

этого 1,1 моль диэтиленгликоля добавляли в четырехгорлую колбу, оснащенную мешалкой, термометром, газовым баллоном и капилляром для создания инертной среды, и добавляли 0,18% катализатора ацетата цинка к общей реакционной массе. Катализатор растворяли в диэтиленгликоле при 80 °С и добавляли 1 моль адипиновой кислоты. При повышении температуры до 160° С все компоненты растворяются и образуется однородная система. При повышении температуры процесса до 160-190 °С начинается реакция поликонденсации с выделением воды из окружающей среды. Процесс проводили в непрерывной среде инертного газа (азота) в течение 6 часов при температуре 190-195 °С. По окончании реакции остаточную воду откачивали под вакуумом.

Чтобы синтезировать высокомолекулярный фурфурил-олигомер, мы поместили 1 моль гидроксил-содержащего полиэфирполиола (ГСП) и различные количества фурфурилового спирта (ФС) в трехгорлую колбу. В процессе синтеза катализатор малеиновый ангидрид (МА) вносят в четыре этапа из расчета 1% от общей массы. После того, как реакция проводилась при 140 °С, при введении каждого катализатора происходило разделение непрореагировавшего фурфурилового спирта и воды. Синтез длился 10 часов. В конце процесса олигомер очищали вакуумной перегонкой при 95 °С.

Мы исследовали растворимость синтезированных олигомеров [11], температуру капли Уббелода [12], криоскопическую молекулярную массу [13], выход гелевой фракции [14] и время гелеобразования [15].

Результаты и их обсуждение

После синтеза высокомолекулярных фурфурильных олигомеров мы проверили растворимость одного из его свойств, что необходимо для повторного использования в технологических процессах. Для этого был протестирован ряд растворителей с представителями разных классов органических соединений (табл. 1).

Таблица 1.

Зависимость растворимости МФО от растворителя

Наименование растворителя	Соотношение масел GSP+FS	
	1:80	1:100
Дистиллированная вода	Растворяется	Растворяется
Этиловый спирт	Не растворяется	Не растворяется.
Ацетон	При нагревании сначала набухает. Растворяется спустя 72 часа.	При нагревании сначала набухает. Растворяется спустя 8 дней.
Диметилформамид	При нагревании сначала набухает. Растворяется в течении 24 часов, раствор прозрачный.	При нагревании сначала набухает. Растворяется в течении 72 часов, раствор прозрачный.
Циклогексанон	При нагревании сначала набухает. Растворяется спустя 48 часов, раствор мутный.	При нагревании сначала набухает. Растворяется спустя 7 дней, раствор мутный.

Как видно из таблицы 1, ВММФО полностью не растворяется в дистиллированной воде и этиловом спирте.

Представители кетонов сначала растворяются в ацетоне и циклогексаноне, а затем медленно растворяются с течением времени. В диметилформамиде, который является более сильным растворителем, наш олигомер ГСП ÷ ФС 1:80 моль / моль растворяется за 24 часа.

Наш олигомер ГСП ÷ ФС 1: 100 моль / моль, который имеет более высокое молярное соотношение, полностью растворяется за 72 часа и становится прозрачным. Изучены температуры капель Уббелода модифицированных фурфуроловых олигомеров.

Полученные результаты показаны на графике ниже (Рисунок 1).

Рисунок 1. Капли олигомеров методом Уббелода

Как видно из приведенных выше рисунков, с увеличением количества фурфуролового спирта в олигомере увеличивается и его температура капли, то есть молекулярная масса ГСП ÷ ФС 1: 100 выше, чем у ГСП -ФС 1:80.

Чтобы подтвердить наши предположения, основанные на этих результатах, мы определили молекулярные массы олигомеров криоскопическим методом (Рисунок 2).

Рисунок 2. Криоскопическая зависимость молекулярных масс от молярных соотношений

При определении молекулярных масс этим методом соотношение ГСП ÷ ФС в соотношении 1:80 и 1: 100 моль / моль составляет 4780 и 4926 соответственно. Теоретически молекулярная масса ГСП ÷ ФС составляет 7900 и 9500 соответственно при соотношении 1:80 и 1: 100 моль / моль.

Из эксперимента видно, что определенная молекулярная масса ниже теоретически рассчитанной молекулярной массы. Уместно пояснить это следующим образом:

Образцы обнаруженных олигомеров включают непрореагировавший ГСП, фурфуроловый спирт и низкомолекулярные олигомеры. Эти условия приводят к низкой средней молекулярной массе.

В следующей части нашего исследования мы продолжили изучение термореперативных свойств двух вышеуказанных олигомеров, а также выхода гелевой фракции. Значения гелевой фракции олигомеров приведены ниже (рисунки 3 и 4).

Рисунок 3. ГСП: Температурная и временная зависимость выхода гелевой фракции модифицированных фурфуроловых олигомеров при соотношении FS 1:80 моль / моль

Рисунок 4. ГСП: Температурная и временная зависимость выхода гелевой фракции модифицированных фурфуроловых олигомеров при соотношении FS 1:100 моль / моль

Из данных на рисунке 3 можно видеть, что сшивание олигомеров увеличивается с температурой.

Из олигомеров ГСП ÷ ФС в соотношении 1:80 моль / моль выход гелевой фракции при 150 °С составляет 82% в час, а при 200 °С - 96% сшиваемых материалов в час.

Также ВММФО, полученный при таком же мольном соотношении 1: 100 ГСП ÷ ФС (рис. 4), выход гелевой фракции за час при 150 °С составляет 72%, при 200 °С - 88%. Когда продолжительность термообработки была увеличена до 10 ч, было обнаружено, что степень затвердевания олигомеров, синтезированных в обоих соотношениях, составляла 93% и 91% при 150 °С и 99% и 97% при 200 °С, соответственно.

Результаты исследования, предоставленные в данной работе, позволяют сделать следующие **выводы:**

В процессе синтеза высокомолекулярных олигомеров на основе фурфуролового спирта и гидроксил-содержащего полиэфирполиола увеличение молярных соотношений ГСП и ФС с 1:80 до 1: 100, очевидно, что продукт имеет высокомолекулярную массу и имеется необходимость в поэтапном синтезе.

Это также вызывает значительное изменение физико-химических свойств олигомера, поскольку количество фурфуролового спирта в олигомере увеличивается во время модификации. В частности, это условие приводит к улучшению затвердевания и других термореактивных свойств, если свойства растворимости ухудшаются.

Оба наших продукта синтеза являются термореактивными, и было показано, что с повышением температуры скорость их сшивания увеличивается.

Список литературы:

1. Alessandro G.M., Naceur B. Furan Derivatives and Furan Chemistry at the Service of Macromolecular Materials. (Производные фурана и химия фурана на службе макромолекулярных материалов), Journal: Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Chapter 6 (2008), Pages 115-152. Англ.
2. Shaohui Sun, Ruishu Yang, Xin Wang, Shaokang Yan. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to liquid alkanes for transportation fuels. Journal Data in Brief. Volume 17, April 2018, Pages 638-646.
3. Shaohui Sun, Ruishu Yang, Peiqin Sun, Chunsong Ma, Junwu Chen Kinetics of furfuryl alcohol condensation over acid catalyst for preparing diesel precursor. Journal Energy/ Volume 135, 15 September 2017, Pages 577-584.

4. Магрупов Ф.А. Фуран полимерлари кимёси ва технологиясининг ўзига хос хусусиятлари. Ўқув услубий мажмуа. Тошкент – 2018. 107 бет.
5. Киёмов Ш.Н., Джалилов А.Т. Адгезия эпоксиуретанового полимера по металлу // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 9(78). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/10658>.
6. Schneider M., Furfuryl alcohol lignin adhesive. Фурфуриловый спирт лигнинный клей. Industrial Bioprocessing / (2004) 26(7) 10 p. Анг.
7. F.A. Magrupov, M.G. Alimukhamedov, A.F. Magrupov, T.A. Nizamov Investigating the conditions and mechanism of formation of furfuryl-formaldehyde oligomers. International Polymer Science and Technology / (2014) Volume: 41 issue: 1, page(s): 16-21. Анг.
8. M.G. Alimukhamedov, F.A. Magrupov. Kinetics of homopolycondensation of furfuryl alcohol. Polymer Science, Ser. B, 2007, Vol. 49, Nos. 7–8, pp. 167–171.
9. Ш.Т. Тиллабаев Синтез и исследование гидроксилсодержащих полиэфирполиолов заданной молекулярной массы. Дисс. на соиск. акад. степени магистра 2013, 62 с.(ТХТИ).
10. Вахобова А.А., “Исследование влияния молярного соотношения полиэфирполиолов и фурфурилового спирта на термореактивность олигомеров”, Дисс.на соиск.акад.степени магистра 2014,78 с.(ТХТИ).
11. Э.А. Лисенко, А.А. Эфимова, И.В. Чернов, Э.А. Литманович Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров (ЧАСТ II). Москва - 2011 г. Ст. 26.
12. Соатов С.Ў. Таджиходжаева У.Б. Вафаев О.Ш. Соттикулов Э.С. Бекназаров Х.С. Изучение синтеза терефталевой кислоты из вторичного полиэтилентерефталата. Труды XXVII-научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. Ташкент 2018 С. 68-69.
13. Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н. Уретан-эпоксидные термореактивные полимерные системы в качестве антифрикционного материала //Булатовские чтения. – 2020. – Т. 5. – С. 76-78.
14. А.В. Подалинский Изучение эффективности разделения органично растворимых полимеров на золь и гель-фракции, Высокомолекулярные соединения Том (А) XVIII 1976 г. 5 с.
15. Соатов С.У. и др. Синтез и исследование олигомера на основе диметилтерефталат с пентаэритритом // Universum: технические науки. – 2021. – №. 4-4 (85). – С. 38-41.

СНИЖЕНИЕ СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ ПРИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ В УСТАНОВКЕ ЭЛОУ-АВТ

Сайдалиев Бурхон Якубович

*ассистент,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: b.saydaliev@ferpi.uz*

REDUCTION OF SALT CONTENT OF OIL DURING PRIMARY REFINING OF OIL IN EDI-AVT UNIT

Burkhon Saydaliev

*Assistant,
Fergana Polytechnic Institute
Republik of Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

В связи с продолжающимся укрупнением и комбинированием технологических установок и широким применением каталитических процессов требования к содержанию хлоридов металлов в нефти, поступающей на переработку, неуклонно повышаются. При снижении содержания хлоридов из нефти почти полностью удаляются такие металлы, как железо, кальций, магний, натрий и соединения мышьяка, а содержание ванадия снижается. Снижение выше указанных солей достигается путём замены действующей технологической схемы на предлагаемую в статье схему.

ABSTRACT

In connection with the ongoing enlargement and combination of technological units and the widespread use of catalytic processes, the requirements for the content of metal chlorides in oil supplied for processing are steadily increasing. With a decrease in the chloride content, metals such as iron, calcium, magnesium, sodium and arsenic compounds are almost completely removed from the oil, and the vanadium content decreases. The reduction of the above mentioned salts is achieved by replacing the current technological scheme with the scheme proposed in the article.

Ключевые слова: ЭЛОУ-АВТ, нефть, солесодержание, хлориды, очистка, технологическая схема.

Keywords: EDI-AVT, oil, salinity, chlorides, purification, technological scheme.

В последние годы проводится последовательная работа по всестороннему развитию топливно-энергетического сектора и диверсификации источников энергии, что является важным фактором удовлетворения постоянно растущего спроса на энергоносители.

В то же время неэффективность геологоразведочных работ, реализации инвестиционных проектов и ценообразования привели к неадекватным поставкам энергоресурсов экономике и населению республики, а также ухудшению финансового положения нефтегазовой отрасли.

Содержание солей в нефтях, поступающих на нефтеперерабатывающие заводы, обычно составляет 500 мг/л, а воды — в пределах 1 % (масс.). На переработку же допускаются нефти, в которых содержание солей не превышает 20 мг/л и воды 0,1 % (масс.). Требования к ограничению содержания солей и воды в нефтях постоянно возрастают, так как только снижение содержания солей с 20 до 5 мг/л дает значительную экономию: примерно вдвое увеличивается межремонтный пробег атмосферно-вакуумных установок, сокращается расход топлива, уменьшается

коррозия аппаратуры, снижаются расходы катализаторов, улучшается качество газотурбинных и котельных топлив, коксов и битумов [2,6].

Большая часть воды в поступающих на НПЗ нефтях находится в виде эмульсии, образованной капельками воды с преобладающим диаметром 2- 5 мкм. На поверхности капелек из нефтяной среды адсорбируются смолистые вещества, асфальтены, органические кислоты и их соли, растворимые в нефти, а также высокодисперсные частицы тугоплавких парафинов, ила и глины, хорошо смачиваемых нефтью. С течением времени толщина адсорбционной пленки увеличивается, возрастает ее механическая прочность, происходит старение эмульсии. Для предотвращения этого явления на многих промыслах в нефть вводят деэмульгаторы. Деэмульгаторы используют и при термохимическом, и при электрохимическом обезвоживании нефтей. Расход деэмульгаторов для каждой нефти определяется экспериментально — колеблется от 0,002 до 0,005 % (масс.) на 1 т нефти.

Разрушая поверхностную адсорбционную пленку, деэмульгаторы способствуют слиянию (коалесценции)

капелек воды в более крупные капли, которые при отстое эмульсии отделяются быстрее. Этот процесс ускоряется при повышенных температурах (обычно 80—120 °С), так как при этом размягчается адсорбционная пленка и повышается ее растворимость в нефти, увеличивается скорость движения капелек и снижается вязкость нефти, т. е. улучшаются условия для слияния и оседания капель. Следует отметить, что при температурах более 120 °С вязкость нефти меняется мало, поэтому эффект действия деэмульгаторов увеличивается незначительно [3].

Наиболее стойкие мелкодисперсные нефтяные эмульсии разрушаются с помощью электрического тока. При воздействии электрического поля капельки воды, находящиеся в неполярной жидкости, поляризуются, вытягиваются в эллипсы с противоположно заряженными концами и притягиваются друг к другу. При сближении капелек силы притяжения возрастают до величины, позволяющей сдвинуть и разорвать разделяющую их пленку. На практике используют переменный электрический ток частотой 50 Гц и напряжением 25—35 кВ. Процессу электрообезвоживания способствуют деэмульгаторы и повышенная температура. Во избежание испарения воды, а также в целях снижения газообразования электродегидраторы — аппараты, в которых проводится электрическое обезвоживание и обессоливание нефтей — работают при повышенном давлении [1, 4].

Электрообессоливающие установки проектируют двухступенчатыми:

в электродегидраторах I ступени удаляется 75—80 % (масс.) соленой воды и 95—98 % (масс.) солей, а в электродегидраторах II ступени — 60—65 % (масс.)

оставшейся эмульсионной воды и примерно 92 % (масс.) оставшихся солей. Число устанавливаемых электродегидраторов при двухступенчатом обессоливании зависит от объема и качества (т. е. содержания воды, солей и стойкости эмульсий) обрабатываемой нефти, от типа и производительности аппарата [5].

Аппараты и технологические потоки на двухступенчатой обессоливающей установке, действующей на нефтеперерабатывающих заводах показаны на схеме рис. 1 [3].

Сырая нефть проходя теплообменники с температурой 110—120 °С поступает в электродегидратор I ступени. Перед насосом в нефть вводится деэмульгатор, а после подогревателей — подается раствор щелочи. Кроме того, в нефть добавляется отстаивающаяся вода, которая отводится из электродегидратора II ступени и закачивается в инжекторный смеситель. В инжекторном смесителе нефть равномерно перемешивается со щелочью и водой. Раствор щелочи вводится для подавления сероводородной коррозии для нейтрализации кислот, попадающих в нефть при кислотной обработке скважин, а вода — для вымывания кристаллов солей.

Из электродегидратора I ступени сверху не полностью обезвоженная нефть поступает под давлением в электродегидратор II ступени. В диафрагмовом смесителе поток нефти промывается свежей химически очищенной водой. Обессоленная и обезвоженная нефть с верха электродегидратора II ступени отводится с установки в резервуары обессоленной нефти, а на комбинированных установках она нагревается и подается в ректификационную колонну атмосферной установки.

электрообессоливания нефти: I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — содо-щелочной раствор; IV — свежая вода; V — обессоленная нефть; VI — вода из электродегидратора 2-й ступени (ЭГ-2); VII — соленая вода из ЭГ-1

Рисунок 1. Принципиальная схема действующей установки ЭЛОУ

На установке ЭЛОУ-АВТ при первичной переработке нефти содержание солей различное. Для

лучшей очистки нефти от солей нами предложена следующая схема, изображённая на рис. 2.

электрообессоливания нефти: I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — содо-щелочной раствор; IV — свежая вода; V — обессоленная нефть; VI — вода из электродегидратора 2-й ступени (ЭГ-2); VII — соленая вода из ЭГ-1; VIII-смесители.

Рисунок 2. Предлагаемая принципиальная схема установки ЭЛОУ

В данной схеме установлены два дополнительных смесителя, позволяющих лучшее смешение деэмульгатора, щёлочи и воды с нефтью. Было проведено испытание на экспериментальной установке

работающей по схеме изображённой на рис.2, а также произведён анализ очищенной нефти. Ниже приведена таблица сравнительного анализа нефти очищенной по действующей и предлагаемой схеме.

Таблица 1.

Содержание солей и механических примесей нефти очищенной по действующей и предлагаемой схеме

Вид использованной схемы	Содержание хлоридов, мг/л	Содержание воды, %	Содержание механических примесей, %
Действующая схема	300	1,0	0,05
Предлагаемая схема	40	0,2	0,05

Как мы видим по таблице нефть, очищенная по действующей схеме содержит 300 мг/л хлоридов,

в то время как по предлагаемой схеме содержание соли снижается до 40 мг/л.

Список литературы:

1. Жумабоев Алишер Гофурович, Содиков Усмонали Худоберганович Технологический процесс получения углеводородных фракций из возобновляемых сырьевых материалов // Universum: технические науки. 2020. №1 (70). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologicheskij-protsess-polucheniya-uglevodorodnyh-fraktsiy-iz-vozobnovlyаемых-syrievykh-materialov>.
2. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М. : Химия, Колос, 2004. – 456 с.
3. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии / А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов. 3-е изд., перераб. и т.д.
4. Рахмонов О.К., Мамадалиева С.В. Результаты экспериментальных испытаний технологий производства механо-химических и кислотнo-активируемых адсорбентов для очистки парафинов и церезинов // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 6(87). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12017> (дата обращения: 08.10.2021).
5. Сайдалиев Б.Я. Снижение расхода топлива без нарушения технологического стандарта первичной переработки нефти // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 7 (76). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/9945> (дата обращения: 08.10.2021).
6. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учеб. Пособие / С.А. Ахметов [и др.]; под ред. С.А. Ахметова. – спб. : недра, 2006. – 868 с.

РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ЛЕГКИХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Сайдалиев Отабек Турабекович

*ассистент,
Ферганский политехнический институт,
Республика Узбекистан, г. Фергана
E-mail: otabek@ferpi.uz*

DEVELOPMENT OF AN EFFECTIVE CATALYST FOR HYDRAULIC TREATMENT OF LIGHT OIL DISTILLATES

Otabek Saydaliev

*Assistant,
Ferghana Polytechnic Institute,
Uzbekistan, Fergana*

АННОТАЦИЯ

Сегодня нефтеперерабатывающая промышленность - это отрасль, в которой технологический процесс занимает важное место в народном хозяйстве. Одним из процессов нефтепереработки является метод гидроочистки моторных топлив. При использовании данного процесса улучшается качество продуктов, производимых на нефтеперерабатывающих заводах. Повышение качества различных видов топлива, необходимость соответствия нефтепродуктов современным требованиям, непосредственно связана с защитой окружающей среды. Рациональное использование топлива, сохранение и защита природных ресурсов - важная задача, стоящая перед каждой страной во время кризиса во всем мире.

ABSTRACT

Today the oil refining industry is an industry in which the technological process plays an important role in the national economy. One of the refining processes is the method of hydrotreating motor fuels. This process improves the quality of products produced in refineries. Improving the quality of various fuels. Rational use of fuel, conservation and protection of resources is an important challenge facing every country in times of crisis around the world.

Ключевые слова: гидроочистка, катализаторы, модификация, алюминиево-никель-молибденовый, HDS, регенерация.

Keywords: hydrotreating, catalysts, modification, aluminum-nickel-molybdenum, HDS, regeneration.

В Узбекистане разработка отечественной продукции для замены импортной продукции достигается за счет использования высокоэффективных катализаторов. Для повышения показателей производства перед нефтехимической промышленностью стоят сложные задачи, такие как использование новых технологических процессов, повышение эффективности катализаторов, использование современного оборудования [3, 5].

В результате увеличения доли второй стадии нефтепереработки должно увеличиться производство высокооктанового бензина, малосернистого дизельного топлива и авиационного топлива [4].

Принимая во внимание вышеизложенное, целью данного исследования является разработка эффективного катализатора гидроочистки легких нефтяных дистиллятов со сроком службы не менее 5 лет, получение рафинированного бензина методом мокрого формования и количеством остаточной серы порядка 1 ppm.[1, 2].

Проведены научно-исследовательские работы по разработке высокоэффективного алюминиево-никель-молибденового катализатора для гидроочистки бензиновой фракции с прямым приводом.

Несколько образцов катализаторов были синтезированы путем модификации пористой структуры, модификации добавок, изменения концентрации активных компонентов, изменения последовательности их нанесения и изменения условий термической активности.

При разработке новых катализаторов их модификация осуществляется путем введения различных добавок: фосфора, щелочных и щелочноземельных металлов, цинка, свинца, германия, меди, урана и других.

Ниже приведена таблица характеристик катализаторов процесса гидроочистки бензиновых фракций.

Таблица 1.

Характеристика катализаторов процесса гидроочистки бензиновых фракций

Марка катализатора и название фирмы	Состав, %	Носитель	Свойства
American cyanamid			
HDS-2	CoO-3,2 MoO ₃ -15,1 SiO ₂ -0,1	Al ₂ O ₃	$\Gamma_{пл}=550\text{кг/м}^3$ $S_{уд}=275\text{м}^2/\text{г}$ $V_{пор}=0,75\text{см}^3/\text{г}$
HDS-3	NiO-3,2 MoO ₃ -15,1 SiO ₂ -0,1	Al ₂ O ₃	$\Gamma_{пл}=600\text{кг/м}^3$ $S_{уд}=180\text{м}^2/\text{г}$ $V_{пор}=0,6\text{см}^3/\text{г}$
HDS-16	CoO-5,7 MoO ₃ -12,2	Al ₂ O ₃	$\Gamma_{пл}=750\text{кг/м}^3$

Как было сказано выше, на установку гидроочистки поступают бензин, дизельное топливо, фракции вакуумного газойля. В этом процессе сырье очищается от серы, азотно-кислородных соединений, смолистых веществ, ненасыщенные соединения насыщаются водородом.

При установке новых катализаторов на гидроэлектростанциях температура начинается от 330⁰С. Со временем кокс постепенно начинает оседать на поверхности катализаторов. За счет этого снижается критерий работы катализаторов. Количество серы в продукте увеличивается. Температура повышается до 380-400⁰С, чтобы гарантировать неизменное качество продукта. Затем, остановив процесс регенерируют катализатор. В процессе гидроочистки температура не поднимается выше 400⁰С, так как реакции разложения могут усилиться. После того, как кокс на поверхности катализатора сжигается, процесс снова начинается при 3300, как обычно. Срок службы катализатора - 1 год при очистке бензинового топлива. Катализатор работает 2-3 года, после чего отправляется на специализированные предприятия для отделения активных компонентов. Вместо этого добавляется новый катализатор.

Регенерация катализаторов гидроочистки осуществляется двумя разными способами. При работе катализаторов на их поверхности коксовидные вещества: сера; азотистый; соединения, смолы и соединения металлов задерживаются и временно снижают его производительность.

Катализатор регенерируется для восстановления рабочих характеристик. Срок службы катализатора зависит от многих факторов и, главным образом, от качества обрабатываемого сырья. Обычно количество оседающего кокса составляет 7-10% по массе.

В первом способе в зону катализатора добавляют нагретый до 4500 °С инертный газ - азот с небольшим количеством воздуха. Количество кислорода в первом периоде может достигать 0,5%, а в последнем – до 2%. Во время регенерации давление 4-5 МПа, максимальная температура 5500⁰С. Регенерация занимает 100-120 часов. Во втором способе в реактор

подают водяной пар и воздух. Этот процесс осуществляется при атмосферном давлении. На регенерацию 1 м³ катализатора уходит 350-900 м³ водяного пара.

Промышленные устройства процесса гидроочистки могут быть как индивидуальными так и в сочетании с другими устройствами. В комбинированных устройствах гидроочистка может быть в виде первого звена, последнего звена или промежуточного звена. В первом случае примером может служить установка каталитического риформинга, оснащенная гидроочистным блоком. В этом случае сырье установки риформинга - бензиновая фракция - сначала очищается от соединений серы и азота, а затем передается в установку риформинга.

Другой пример - установка каталитического крекинга в сочетании с устройством гидроочистки. В данном случае сырьем является вакуумный газойль, который сначала очищается, а затем подается в процесс крекинга (тип установки 43-107). Качественные продукты получаются при подаче очищенного вакуумного газойля на процесс крекинга.

В результате исследований новых катализаторов процесса гидроочистки был получен технологически чистый бензин (содержание серы в бензине природном 1,0 р.т., содержание бензина 0,035%).

Независимо от метода приготовления катализатора, повышение активности катализатора было обнаружено при понижении температуры прокатки с 600 °С до 550 °С, и постепенное уменьшение прокатки катализатора помогло повысить активность катализатора по сравнению с другими методами. Когда катализатор ANM был пропитан раствором оксида алюминия и никель-молибдена, был получен высокоэффективный гидрохлоридный катализатор (BF) 24a.

Исследованы функциональные свойства синтезированных катализаторов (реакция гидрирования, изомеризация, разложение и гидрогенолиз).

Полученные катализаторы (BF) 24a и (BF) 24b были получены из соединений серы с высокой степенью очистки от нефтепродуктов. Полученные результаты были подтверждены в процессе гидроочистки бензина, полученного при прямом движении.

Список литературы:

1. Джалалова Ш.Б, Саидахмедов Ш.М., Ибрагимов К.А., Юнусов М.П.. Гидротозалаш жараёни учун кулланиладиган катализатор олиш усули.// Журнал «Нефть и газ Узбекистана» 2002. № 3. С. 26-28. 6.
2. Джалалова Ш.Б, Саидахмедов Ш.М., Молодоженюк Т.Б. , Юнусов М.П. Структура катализаторов гидроочистки углеводородного сырья, полученных на алюмокаолиновом носителе.// Журнал «Нефть и газ Узбекистана» 2002. №2. С. 28-30.
3. Rahmonov O.K. Mamadalieva S.V., Abduraximov S.A. Results of experimental and production testing of developed technologies for the production of acid-activated adsorbents of MCA for purification of paraffin and ceresins on their compositions. URL: <https://www.indianjournals.com/ijor.aspx?target=ijor:ajmr&volume=10&issue=6&article=023>.
4. Сайдалиев Б.Я. Снижение расхода топлива без нарушения технологического стандарта первичной переработки нефти // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. № 7 (76). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/9945> (дата обращения: 08.10.2021).
5. Кодирова Дилшодхон Тулановна, Абидова Мамурахон Алишеровна ПОЛУЧЕНИЕ МЭА ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ИЗ КУБОВОГО ОСТАТКА // Universum: технические науки. 2021. № 6-3 (87). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-mea-formaldegidnyh-smol-iz-kubovogo-ostatka> (дата обращения: 29.09.2021).

**ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ
ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ ПОЛУЧЕНИИ УДОБРИТЕЛЬНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ
ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ**

Сапаров Акмал Абдурахманович

ст. преподаватель кафедры «Химия»,
Джиззакский государственный педагогический институт,
Республика Узбекистан, г. Джиззак

Султонов Боходир Элбекович

проф. кафедры «Неорганическая химия»,
Наманганский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Наманган,
E-mail: bse-chemist-68@mail.ru

Гиясидинов Абдуазиз Лутфидинович

PhD, ст. преподаватель кафедры «Химическая технология»,
Наманганского инженерно-технологического институт,
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: abduaziz_giyasidinov89@mail.ru

Шамуратова Махинбану Раметуллаевна

PhD, мл. науч. сотр.
Института общей и неорганической химии АНРУз
Республика Узбекистан, г. Наманган

**INFLUENCE OF THE QUANTITY AND TEMPERATURE OF WASHED WATER DURING
NITROGEN ACID OBTAINING OF FERTILIZING PRECIPITATES FROM MINERALIZED MASS**

Akmal Saparov

Senior Lecturer of the Chemistry,
Jizzakh State Pedagogical Institute,
Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Jizzakh

Bohodir Sultonov

Professor of the Department of Inorganic Chemistry,
Namangan State University, Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Namangan

Abduaziz Giyasidinov

PhD, Senior Lecturer of the Department of Chemical Technology,
Institute of Technology-Engineering of Namangan,
Uzbekistan, Namangan

Makhinbanu Shamuratova

PhD, Junior Researcher of laboratory of the phosphorite fertilizer,
Institute of General and Inorganic Chemistry of Academy
of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Изучено влияние количества и температуры промывной воды на качественные параметры удобрительных преципитатов, полученных на основе минерализованной массы (ММ) и азотной кислоты с выделением нерастворимого остатка. Определены оптимальные количество и температура промывной воды, где получается удобрительный преципитат с максимальным содержанием P_2O_5 и минимальным содержанием нитрата кальция. Соотношение ММ :

Библиографическое описание: ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ ПОЛУЧЕНИИ УДОБРИТЕЛЬНЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ ИЗ МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ МАССЫ // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Сапаров А.А. [и др.]. 2021. 10(91). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/12472>

$H_2O = 1,0 : 1,5-2,0$ и температура промывной воды $60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ являются оптимальными. При этом получается удобрительный преципитат следующего состава: $P_2O_{5\text{общ.}} - 34,07-34,76\%$; $P_2O_{5\text{усв. по лим. кис-те}} - 30,66-30,86\%$; $CaO_{\text{общ.}} - 35,44-35,92\%$; $CaO_{\text{усв. по лим. кис-те}} - 32,07-32,61\%$; $P_2O_{5\text{водн.}} = 1,97-2,52\%$; $CaO_{\text{водн.}} - 1,75-2,23\%$; $N - 1,17-1,59\%$ и степень отмывки удобрительных преципитатов от $Ca(NO_3)_2 - 97,20-98,06\%$.

ABSTRACT

The influence of the amount and temperature of the washing water on the qualitative parameters of fertilizer precipitates obtained on the basis of mineralized mass (MM) and nitric acid with the release of an insoluble residue was studied. The optimal amount and temperature of the wash water, where the fertilizer precipitate with the maximum P_2O_5 content and the minimum calcium nitrate content is obtained, has been determined. The ratio $MM : H_2O = 1.0 : 1.5-2.0$ and the temperature of the wash water $60-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ are optimal. In this case, a fertilizer precipitate of the following composition is obtained: $P_2O_{5\text{total.}} - 34.07-34.76\%$; $P_2O_{5\text{acc. by c.a.}} - 30.66-30.86\%$; $CaO_{\text{total.}} - 35.44-35.92\%$; $CaO_{\text{acc. by c.a.}} - 32.07-32.61\%$; $P_2O_{5\text{w.s.}} = 1.97-2.52\%$; $CaO_{\text{w.s.}} - 1.75-2.23\%$; $N - 1.17-1.59\%$ and the degree of washing of fertilizer precipitates from $Ca(NO_3)_2 - 97.20-98.06\%$.

Ключевые слова: количество и температура промывной воды, минерализованная масса, степень отмывки, качественные параметры преципитата, азотная кислота.

Keywords: quantity and temperature of washing water, mineralized mass, degree of washing, quality parameters of precipitate, nitric acid.

Введение. В настоящее время основными актуальными проблемами в области производства фосфорсодержащих удобрений являются: увеличение объема их производства, расширение ассортимента, вовлечение в переработку более бедного сырья и снижение себестоимости производимой продукции. На сегодняшний день промышленность фосфорных удобрений испытывает недостаток качественного фосфатного сырья. В связи с этим поиск методов удешевления их производства, вовлечение в сферу их получения некондиционных фосфоритов и фосфорсодержащих отходов, повышение концентрации и эффективности фосфорного удобрения имеют большое значение для земледелия республики.

Всем известно, что на Кызылкумском фосфоритовом комплексе (КФК) на стадии сортировки фосфоритовой руды при процессе термического обогащения образуется фосфорсодержащий отход – минерализованная масса с содержанием $12-14\% P_2O_5$, которая до настоящего времени складывается. Объем накопившегося данного сырья на сегодняшний день составляет более 13 млн тонн. Оно непригодно для получения высококачественных фосфорсодержащих удобрений путем кислотной переработки, особенно при сернокислотной переработке. Одним из реальных путей переработки бедных фосфоритов в фосфорные удобрения является кислотная переработка.

В последнее время интенсивно ведется кислотная переработка, в том числе солянокислотная переработка различных видов фосфатного сырья на удобрительный преципитат [5; 3; 2; 8]. В работе [5] использована соляная кислота с концентрацией от 5 до 32% и минерализованная масса, содержащая $14,60\% P_2O_5$ и $43,99\% CaO$. Основными недостатками этой работы являются обильное пенообразование, медленная скорость фильтрации солянокислотных растворов фосфатов и образование больших объемов слабых растворов хлорида кальция. В работах [3; 2; 8] использованы другие виды фосфатного сырья (мытый обожженный фосфоритовый концентрат и

фосфоритовая мука) и более концентрированная соляная – $25-32\%$. Основными недостатками этих работ являются: низкая скорость фильтрации преципитатных суспензий и образование огромных количеств раствора хлорида кальция, который практически невозможно использовать для каких-либо нужд.

Ранее нами изучено [7; 6] получение удобрительного преципитата на основе минерализованной массы (ММ) и азотной кислоты. В работе [7] было изучено получение удобрительного преципитата из азотнофосфорнокислотных суспензий, полученных путем разложения ММ азотной кислотой с последующей нейтрализацией $Ca(OH)_2$ без выделения нерастворимого остатка и определены оптимальные рН, где переход (потеря) P_2O_5 в жидкую фазу будет минимальным. Работа [6] посвящена влиянию нормы осадителя на процесс преципитирования азотнокислотной вытяжки фосфатов. Определены оптимальные параметры преципитирования, где степень преципитирования будет максимальной.

В настоящей работе мы изучили влияние количества и температуры промывной воды на качество удобрительных преципитатов, полученных на основе минерализованной массы с выделением нерастворимого остатка.

Объекты и методы исследования. Для проведения лабораторных экспериментов использовали забалансовую руду (минерализованная масса – ММ), содержащую, вес. %: $14,60 P_2O_{5\text{общ.}}$; $3,07 P_2O_{5\text{усв.}}$; $43,99 CaO$; $14,11 CO_2$; MgO ; $1,04 Al_2O_3$; $0,89 Fe_2O_3$; $1,58 SO_3$; $1,30 F$; $10,82 \text{ н.о.}$; $CaO : P_2O_5 = 3,01$ и азотную кислоту, производимую на АО «Чирчикмаксам». Концентрацию азотной кислоты варьировали от 45,0 до 55,0%. Норму азотной кислоты брали 100% от стехиометрии на CaO в исходном сырье. Норму $Ca(OH)_2$ для осаждения P_2O_5 (в виде $CaHPO_4$) тоже взяли 100%. Степень отмывки удобрительного преципитата от $Ca(NO_3)_2$ рассчитывали по формуле $\varphi = \left(1 - \frac{m_{\text{прец}} \cdot \omega_{Ca(NO_3)_2}}{m_{\text{исх. фос.}} \cdot 2,929 \cdot \omega_{CaO_{\text{общ.}}}}\right) \cdot 100\%$, где $m_{\text{исх. фос.}}$ –

масса исходного фосфорита, т.е. ММ; $\omega_{\text{CaO}_{\text{общ.}}}$ – массовая доля СаО в исходном фосфорите; $m_{\text{прец.}}$ – масса полученного удобрительного преципитата, $\omega_{\text{Ca(NO}_3)_2}$ – массовая доля $\text{Ca(NO}_3)_2$ в преципитате; 2,929 – соотношение молярных масс $\text{Ca(NO}_3)_2$ и СаО по реакции $\text{CaO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Разложение фосфатного сырья проводили на лабораторной установке, состоящей из трубчатого стеклянного реактора, снабженной винтовой мешалкой, приводимой в движение электромотором. Продолжительность процесса разложения составляет 25–30 мин. Температуру реакционной массы поддерживали на уровне 40 °С. После разложения в полученную азотнокислотную пульпу фосфатов добавили определенное количество воды, чтобы скорость фильтрации было лучше. Потом полученную суспензию разделяли на твердую и жидкую фазу при помощи вакуумной фильтрации. Полученный нерастворимый остаток однократно промывали горячей водой при соотношениях сухой преципитат : $\text{H}_2\text{O} = 1,0 : 1,0$. Полученный азотнофосфорнокислотный раствор нейтрализовали суспензией гидроксидом кальция до значения рН суспензии 4,5–5,0. Затем нейтрализованную преципитатную суспензию разделяли на жидкую и твердую фазы методом вакуумной фильтрации. При нейтрализации азотнофосфорнокислотного раствора гидроксидом кальция происходит реакция между H_3PO_4 и Ca(OH)_2 , в результате которого образуются дикальцийфосфат и вода. При этом в пульпе протекает реакция:

Кроме того, в пульпе происходит следующая реакция:

которая уменьшает качество удобрительного преципитата. По мере увеличения рН среды будет происходить следующая реакция:

которая уменьшает усвояемую форму фосфора. Полученные образцы влажных удобрительных преципитатов однократно промывали горячей водой при соотношении ММ : H_2O от 1,0 : 1,0 до 1,0 : 3,0. Влажные образцы удобрительных преципитатов высушивали при температуре 80–90 °С. Высушенные образцы удобрительных преципитатов и фильтраты проанализировали по общеизвестным методикам [1].

Результаты и их обсуждение. Результаты по получению удобрительного преципитата из минерализованной массы приведены в таблице 1. Из данных таблицы видно, что при концентрации HNO_3 45% и с изменением весового соотношения ММ : H_2O от 1,0 : 1,0 до 1,0 : 3,0, т.е. с увеличением количества промывной воды к фосфориту, содержание P_2O_5 в образцах удобрительных преципитатов увеличивается от 33,04 до 35,04%, а количество $\text{CaO}_{\text{водн.}}$ и N уменьшается от 2,55 до 1,08% и от 2,11 до 0,72% соответственно. Это говорит о том, что вследствие удаления нитрата кальция из влажного продукта качество удобрительного преципитата улучшается. Аналогичная картина наблюдается и в случае использования других концентраций HNO_3 . Но при этом качество удобрительных преципитатов соответственно снижается из-за неполной промывки $\text{Ca(NO}_3)_2$. Из табличных данных также видно, что при соотношениях ММ : $\text{H}_2\text{O} = 1,0 : 2,5$ и $1,0 : 3,0$ качественные параметры ($\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$, $\text{CaO}_{\text{водн.}}$, N и степень отмывки преципитатов от $\text{Ca(NO}_3)_2$) удобрительных преципитатов намного улучшается по сравнению другими соотношениями, но при этом получают разбавленные растворы нитрата кальция. При соотношении ММ : $\text{H}_2\text{O} = 1,0 : 1,0$ качественные параметры намного хуже. Из приведенных данных можно считать, что соотношение ММ : $\text{H}_2\text{O} = 1,0 : 1,5$ и $1,0 : 2,0$ является оптимальным.

Таблица 1.

Химический состав преципитатов

Номера опытов	Соотношение ММ : H_2O	P_2O_5 общ.	$\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.В}}$ 2%-ной лим. к-те	P_2O_5 водн.	$\text{CaO}_{\text{общ.}}$	$\text{CaO}_{\text{усв.В}}$ 2%-ной лим. к-те	$\text{CaO}_{\text{водн.}}$	N	Степень отмывки преципитатов от $\text{Ca(NO}_3)_2$, %
Концентрация HNO_3 – 45,0%									
1	1,0:1,0	33,04	29,74	2,41	34,36	31,27	2,55	2,11	95,01
2	1,0:1,5	34,27	30,30	2,01	35,54	32,27	1,81	1,28	98,01
3	1,0:2,0	34,82	30,82	1,78	36,04	32,65	1,48	0,95	98,44
4	1,0:2,5	34,95	30,83	1,53	36,15	32,68	1,19	0,78	98,67
5	1,0:3,0	35,04	30,87	1,45	36,23	32,70	1,08	0,72	98,81
Концентрация HNO_3 – 50,0%									
6	1,0:1,0	33,29	30,29	2,52	34,68	31,59	2,61	2,15	94,94
7	1,0:1,5	34,38	31,18	2,10	35,72	32,51	1,86	1,31	97,83
8	1,0:2,0	34,91	31,59	1,72	36,20	32,87	1,52	1,04	98,32
9	1,0:2,5	35,06	31,62	1,59	36,32	32,91	1,25	0,85	98,45
10	1,0:3,0	35,17	31,65	1,52	36,42	32,92	1,17	0,76	98,67

Номера опытов	Соотношение ММ : Н ₂ O	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усл.в 2%-ной лим. к-те	P ₂ O ₅ водн.	СаО _{общ.}	СаО _{усл.в 2%-ной лим. к-те}	СаО водн.	N	Степень отмывки преципитатов от Са(NO ₃) ₂ , %
Концентрация HNO ₃ – 55,0%									
11	1,0:1,0	33,38	30,71	2,61	34,82	31,76	2,67	2,21	94,75
12	1,0:1,5	34,47	31,64	2,17	35,88	32,68	1,95	1,35	97,71
13	1,0:2,0	34,97	31,99	1,83	36,33	33,01	1,61	1,08	98,24
14	1,0:2,5	35,11	32,06	1,64	36,41	33,04	1,32	0,92	98,39
15	1,0:3,0	35,24	32,10	1,56	36,51	33,07	1,26	0,81	98,59

При промывке влажного удобрительного преципитата, кроме количества воды, важную роль играет ее температура. Как известно, растворимость нитрата кальция в воде значительно зависит от температуры. Например, при 20 °С растворимость нитрата кальция равна 128,8 г в 100 г воды, при 30 °С – 149,4 г, при 40 °С – 189 г, при 60 °С – 359 г, а при 100 °С – 363 г [4]. С учетом этих данных было изучено влияние температуры промывной воды на качественные параметры удобрительных преципитатов.

В связи с этим было изучено влияние температуры промывной воды на качество удобрительных преципитатов. При промывке образцов влажных удобрительных преципитатов температуру воды варьировали в интервалах 20–90 °С. Методика проведения лабораторных экспериментов идентична описанным выше, но влажный удобрительный преципитат промывали однократно водой при различных температурах при весовом соотношении ММ : Н₂O = 1,0 : 1,5 и 1,0 : 2,0. Результаты лабораторных экспериментов приведены в таблице 2. Данные таблицы показывают, что при соотношении ММ : Н₂O = 1,0 : 1,5 и повышении температуры промывной воды от 20 до 100 °С содержание P₂O₅общ. увеличивается значительно от 32,87 до 34,52%, СаО_{водн.} и N снижается от 2,93 до 1,92% и от 2,11 до 1,32% соответственно. Также

уменьшается содержания P₂O₅водн. от 3,36 до 2,12%. Аналогичная картина наблюдается при соотношении ММ : Н₂O = 1,0 : 2,0 и повышении температуры от 20 до 100 °С. Следует отметить, что при температурах промывной воды от 60 до 100 °С в обоих соотношениях ММ : Н₂O качество удобрительных преципитатов практически близко друг другу и это связано с незначительным изменением растворимости нитрата кальция в интервале температур 60–100 °С. При температуре промывной воды ниже 50 °С в составе удобрительных преципитатов остается довольно большое количество нитрата кальция. Поэтому промывку влажного удобрительного преципитата можно проводить при температурных интервалах 60–100 °С. Но с точки зрения экономии энергии промывку влажного удобрительного преципитата целесообразно проводить при температуре 60–70 °С. На рис. 1 приведено влияние количества промывной воды на степень отмывки удобрительного преципитата от Са(NO₃)₂. Из этих данных видно, что с увеличением количества промывной воды степень отмывки преципитатов от нитрата кальция значительно повышается. При соотношении ММ : Н₂O = 1,0 : 1,0 она равна 95,01% (концентрация кислоты – 45%) и при ММ : Н₂O = 1,0 : 3,0 она равна 98,81%. Аналогичная картина наблюдается и при других концентрациях кислоты.

Таблица 2.

Химический состав преципитатов

Номера опытов	Соотношение ММ : Н ₂ O	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ усл.в 2%-ной лим. к-те	P ₂ O ₅ водн.	СаО _{общ.}	СаО _{усл.в 2%-ной лим. к-те}	СаО водн.	N	Степень отмывки преципитатов от Са(NO ₃) ₂ , %
Температура промывной воды – 20 °С									
1	1,0:1,5	32,87	29,91	3,36	34,62	31,68	2,93	2,11	95,03
2	1,0:2,0	33,06	30,04	2,70	35,02	32,01	2,45	1,64	95,72
Температура промывной воды – 30 °С									
3	1:1,5	33,04	29,90	3,15	34,75	31,77	2,78	2,04	95,38
4	1:2,0	33,26	30,16	2,59	35,13	32,08	2,33	1,57	96,24
Температура промывной воды – 40 °С									
5	1,0:1,5	33,35	30,22	3,03	34,83	31,81	2,67	1,95	95,89
6	1,0:2,0	33,82	30,60	2,48	35,22	32,13	2,21	1,50	96,72
Температура промывной воды – 50 °С									
7	1,0:1,5	33,41	30,25	2,91	34,94	31,88	2,48	1,79	96,43
8	1,0:2,0	34,01	30,74	2,29	35,40	32,27	2,02	1,39	97,11

Номера опытов	Соотношение ММ : H ₂ O	P ₂ O ₅ общ.	P ₂ O ₅ уств.в 2%-ной лим. к-те	P ₂ O ₅ водн.	CaO _{общ.}	CaO уств.в 2%-ной лим. к-те	CaO водн.	N	Степень отмывки преципитатов от Ca(NO ₃) ₂ , %
Температура промывной воды – 60 °С									
9	1,0:1,5	34,07	30,66	2,52	35,44	32,07	2,23	1,59	97,20
10	1,0:2,0	34,65	30,82	2,18	35,81	32,44	1,89	1,28	97,83
Температура промывной воды – 70 °С									
11	1,0:1,5	34,16	30,42	2,46	35,56	32,21	2,15	1,52	97,31
12	1,0:2,0	34,76	30,86	1,97	35,92	32,61	1,75	1,17	98,06
Температура промывной воды – 80 °С									
13	1,0:1,5	34,32	31,61	2,25	35,84	32,61	2,00	1,42	97,64
14	1,0:2,0	34,85	31,87	1,86	36,23	32,93	1,64	1,10	98,15
Температура промывной воды – 90 °С									
15	1,0:1,5	34,47	31,64	2,17	35,88	32,68	1,95	1,35	97,71
16	1,0:2,0	34,97	31,99	1,83	36,33	33,01	1,61	1,08	98,24
Температура промывной воды – 100 °С									
17	1,0:1,5	34,52	31,66	2,12	35,92	32,70	1,92	1,32	97,81
18	1,0:2,0	35,01	32,05	1,79	36,37	33,03	1,58	1,04	98,29

1 – концентрация HNO₃ – 55,0%; 2 – концентрация HNO₃ – 50,0%; 3 – концентрация HNO₃ – 45,0%

Рисунок 1. Влияние количества воды на степень отмывки удобрительного преципитата от Ca(NO₃)₂

На рис. 2 приведены данные влияния температуры воды на степень отмывки удобрительного преципитата от Ca(NO₃)₂. Из этих данных видно, что с увеличением температуры промывной воды от 20 до 100 °С заметно снижается содержание нитрата кальция в образцах удобрительных преципитатах,

то есть степень отмывки Ca(NO₃)₂ при соотношении ММ : H₂O = 1,0 : 1,5 увеличивается от 95,03 до 97,81%. При соотношении ММ : H₂O = 1,0 : 2,0 в указанных интервалах температуры степень отмывки хлорида кальция возрастает от 95,72 до 98,29%.

Рисунок 2. Влияние температуры воды на степень отмывки преципитата от $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Закключение. На основании результатов лабораторных исследований выявлено, что количество и температура промывной воды существенно влияют на качество полученных удобрительных преципитатов. Установлено, что оптимальными соотношениями можно считать $\text{MM} : \text{H}_2\text{O} = 1,0 : 1,5$ и $1,0 : 2,0$, а температура промывной воды – $60\text{--}70^\circ\text{C}$. При этом полученные образцы удобрительных преципитатов имеют следующее составы, % масс: $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ.}}$ – $34,07\text{--}34,76\%$; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв.}}$ по лим. кис-те – $30,66\text{--}30,86\%$; $\text{CaO}_{\text{общ.}}$ – $35,44\text{--}35,92\%$; $\text{CaO}_{\text{усв.}}$ по лим. кис-те – $32,07\text{--}32,61\%$; $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водн.}}$ – $1,97\text{--}2,52\%$; $\text{CaO}_{\text{водн.}}$ – $1,75\text{--}2,23\%$; N – $1,17\text{--}1,59\%$ и степень отмывки удобрительных преципитатов от $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – $97,20\text{--}98,06\%$. Таким образом, показана принципиальная возможность получения удобрительного преципитата путем взаимодействия минерализованной массы

фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой с выделением нерастворимого остатка.

Достоинствами предлагаемого способа получения удобрительного преципитата из минерализованной массы фосфоритов Центральных Кызылкумов являются:

1. Возможность вовлечения отходов термического обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов – минерализованной массы для переработки с получением концентрированных фосфорсодержащих удобрений – удобрительных преципитатов, содержащих не менее $33\% \text{P}_2\text{O}_5$.

2. Возможности использования растворов нитрата кальция, образующегося при получении удобрительных преципитатов, как жидкое удобрение.

3. Значительное снижение теплоэнергетических затрат.

Список литературы:

1. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М.М. Винник, Л.Н. Ербанова, П.М. Зайцев [и др.]. – М. : Химия, 1975. – 218 с.
2. Переработка мытого обожженного фосфоритового концентрата на удобрительный преципитат / Б.Э. Султонов, М.Р. Шамуратова, Ш.С. Намазов, Б.С. Закиров // Вестник Ошского государственного университета. – 2017. – Специальный выпуск. – С. 83–87.
3. Получение преципитата на основе мытого обожженного фосфоритового концентрата / Б.Э. Султонов, М.Р. Шамуратова, Ш.С. Намазов, Д.А. Каймакова // Universum: Технические науки. – М., 2017. – Вып. 7(40). – С. 30–36.
4. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 3-е изд. перераб. и доп. – Л. : Химия, 1991. – 432 с.
5. Султонов Б.Э., Намазов Ш.С., Закиров Б.С. Солянокислотное получение преципитата на основе минерализованной массы из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Горный вестник Узбекистана: научно-технический и производственный журнал. – Навои, 2015. – № 1. – С. 99–101.
6. Султонов Б.Э., Сапаров А.А. Влияние нормы осадителя на процесс преципитирования азотнокислотной вытяжки фосфатов // Композиционные материалы. Научно-технический и производственный журнал. – Ташкент, 2018. – № 4. – С. 67–71.
7. Султонов Б.Э., Сапаров А.А., Намазов Ш.С. Азотнокислотное получение преципитата на основе минерализованной массы из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Universum: Технические науки. – М., 2018. – Вып. 11 (56). – С. 15–19.
8. Shamuratova M.R., Sultonov B.E., Namazov Sh.S. Hydrochloric acid obtaining of precipitate on base of phosphorite flour from Kyzylkum phosphorites // International Journal of Recent Advancement in Engineering and Research. – India, 2018. – Vol. 4, Issue 2. – P. 8–13.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРАТА ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Тавашов Шахзод Хужахматович

ассистент,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши
E-mail: t_shahzod@mail.ru

Фарманов Бехзод Илхомович

ст. преподаватель,
Каршинский инженерно-экономический институт,
Республика Узбекистан, г. Карши

Дадаходжаев Абдулла Турсунович

проф.,
Ташкентский государственный технический университет
имени Ислама Каримова,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING ZINC NITRATE FROM WASTE ZINC CATALYSTS

Shahzod Tavashov

Assistant
of the Karshi engineering economic institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

Behzod Farmanov

Senior lecturer
of the Karshi engineering economic institute,
Republic of Uzbekistan, Karshi

Abdulla Dadakhodjayev

Professor
of the Tashkent state technical university named after Islam Karimov,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований по получению нитрата цинка из отработанных цинковых катализаторов. Отработанные цинковые катализаторы содержат 74,65% ZnO. Исследовано влияние технологических факторов на степень извлечения цинка из отработанных цинковых катализаторов азотной кислотой. Установлены оптимальные параметры процесса. Максимальная степень извлечения цинка наблюдается при норме кислоты 120%, концентрации азотной кислоты 30%. При этом степень извлечения цинка достигает 91,28%. Увеличение продолжительности процесса с 1 до 3 часов повышает степень извлечения алюминия с 25,57 до 91,28% при постоянных других параметрах.

Повышение температуры с 55 до 95 °C способствует повышению степени извлечения цинка до 91,28%.

ABSTRACT

The results of studies on the production of zinc nitrate from waste zinc catalysts are presented. The waste zinc catalysts contains 74.65% ZnO. The influence of technological factors on the degree of zinc extraction from the waste zinc catalysts by nitric acid has been investigated. The optimal parameters of the process have been determined. The maximum degree of zinc extraction is observed at an acid rate of 120%, and a nitric acid concentration of 30%. At the same time, the degree of zinc extraction reaches 91.28%. An increase in the duration of the process from 1 to 3 hours increases the degree of aluminum extraction from 25.57% to 91.28% with other constant parameters.

An increase in temperature from 55 to 95 °C contributes to an increase in the degree of zinc extraction to 91.28%.

Ключевые слова: отработанный цинковый катализатор, температура, азотная кислота, степень извлечения, время, оксид цинк.

Keywords: waste zinc catalysts, temperature, nitric acid, degree of extraction, time, zinc oxide.

Концепция развития Республики Узбекистан предусматривает подъем промышленности на качественно новый уровень, дальнейшую интенсификацию производства на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение выпуска новых видов продукции.

Одним из таких сырьевых ресурсов является отработанный цинковый катализатор, переработка которого позволит получать широкую гамму ликвидных, экспортоориентированных и импортозамещающих продуктов. К таким видам продукции относятся нитрат цинка, оксид цинк, цинковые белила, катализаторы.

Окисноцинковые катализаторы предназначены для тонкой очистки природного газа от сернистых соединений. Отработанные катализаторы заменяются

свежими после насыщения серой. На единовременную загрузку аппаратов сероочистки в химической промышленности потребуются сотни тонн окисноцинковых катализаторов. Катализаторы, выгруженные из аппаратов, являются отходами производства [9, с. 152].

На предприятиях азотной промышленности Узбекистана из-за отсутствия переработки накопилось более 1000 тонн отработанных цинковых катализаторов марки ГИАП-10.

Изучение состава отхода показало, что основными окислами, входящими в состав отработанного поглотителя ГИАП-10, являются: ZnO, S, C, MgO, в небольшом количестве примеси Al₂O₃, CaO и другие (табл. 1).

Таблица 1.

Химический состав исходного отработанного поглотителя ГИАП-10

№	Образец	Химический состав, масс. %					
		ZnO	S	C	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
1	обр. 1	74,65	11,83	6,37	5,78	0,61	0,43
2	обр. 2	76,71	11,23	5,91	5,02	0,55	0,41
3	обр. 3	78,83	10,07	4,88	4,94	0,57	0,49

Из существующих способов получения окиси цинка для условий нашей республики наиболее приемлемым является азотнокислотный метод. Поэтому наши исследования направлены на получение окиси цинка из отработанного поглотителя ГИАП-10 азотнокислотным выщелачиванием. При этом протекают следующие реакции:

Для исследований в лабораторных условиях были проведены испытания по растворению отработанного поглотителя ГИАП-10 состава (масс. %): ZnO – 74,65; S – 11,83; C – 6,37; MgO – 5,78; Al₂O₃ – 0,61; CaO – 0,43; пп – 0,14 в азотной кислоте на установке, состоящей из реактора (трехгорлая колба), электрической мешалки, обратного холодильника, делительной воронки и электрической плитки с водяной баней.

В реактор (трехгорлую колбу) на 500 мл помещали отработанный поглотитель ГИАП-10, затем устанавливали электрические мешалки, обратный холодильник, делительные воронки и поставили устройство на водяную баню. Из капельной воронки при интенсивном перемешивании постепенно добавляли

HNO₃ в пересчете на вещество таким образом, чтобы температура реакционной смеси не превышала. Реакционную смесь интенсивно перемешивали и нагревали на водяной бане.

Для уменьшения потери влаги заглушали отверстие в реакторе, куда подавалась азотная кислота. Во второе отверстие устанавливали обратный холодильник.

Полученные растворы выщелачивания анализировали на содержание цинка известными методами химического анализа [2, с. 6].

Изучено влияние концентрации и нормы азотной кислоты, температуры и продолжительности процесса на степень извлечения цинка в растворы азотной кислоты. В таблице 2 приведены данные влияния концентрации азотной кислоты на степень извлечения цинка из отработанного катализатора.

Исследовано влияние концентрации кислоты 20–56% при постоянных других параметрах – нормы азотной кислоты 120% от стехиометрии, температуры 95 °С и продолжительности процесса выщелачивания 3 часа. Выявлено, что максимальная степень извлечения цинка в раствор 91,28% достигается при концентрации азотной кислоты 30%.

Таблица 2.

**Влияние концентрации азотной кислоты на степень извлечения цинка
из отработанных цинковых катализаторов**

№	С _{ННОЗ} , %	Химический состав, масс. %					Степень извлечения ZnO, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	
1	20	6,64	0,78	0,08	0,06	0,62	65,58
2	30	13,14	1,11	0,12	0,08	1,22	91,28
3	40	10,09	1,34	0,14	0,10	0,94	58,39
4	50	11,30	1,59	0,17	0,12	1,05	54,87
5	56	11,45	1,74	0,18	0,13	1,07	51,02

В таблице 3 приведены данные влияния нормы азотной кислоты на степень извлечения цинка в 30%-ный раствор азотной кислоты. Установлено,

что максимальная степень извлечения цинка достигается при норме 120% и более.

Таблица 3.

Влияние нормы азотной кислоты на степень извлечения цинка

№	Норма, %	Химический состав, масс. %					Степень извлечения ZnO, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	
1	80	8,25	1,55	0,16	0,12	0,77	41,12
2	90	11,03	1,41	0,15	0,11	1,03	60,39
3	100	12,31	1,30	0,14	0,10	1,15	73,40
4	110	12,78	1,20	0,13	0,09	1,19	82,49
5	120	13,14	1,11	0,12	0,08	1,22	91,28
6	130	12,32	1,04	0,11	0,08	1,15	91,62

Так, если при норме 120% и постоянстве других параметров степень извлечения составляет 91,28%, то при норме 130% от стехиометрии она составляет 91,62%. Увеличение нормы кислотного реагента свыше 120% приводит к повышению степени извлечения цинка на 0,34%, что нежелательно. Оптимальной нормой кислоты является 120%.

Исследования продолжительности процесса выщелачивания показали, что увеличение времени выщелачивания с 1 до 5 часов 30%-ной азотной кислотой при норме кислоты 120%, температуре 95 °С повышает степень извлечения цинка из отработанных цинковых катализаторов с 25,57 до 91,47% (табл. 4).

Таблица 4.

Влияние продолжительности процесса на степень извлечения цинка

№	Время, мин	Химический состав жидкой фазы, масс %				Степень извлечения, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	
1	60	3,17	0,95	0,09	0,06	25,57
2	120	8,78	1,02	0,10	0,06	60,95
3	180	13,14	1,10	0,11	0,07	91,28
4	240	13,17	1,12	0,11	0,08	91,39
5	300	13,66	1,16	0,12	0,09	91,47

Температура оказывает существенное влияние на степень извлечения цинка из отработанных катализаторов (табл. 5). Таким образом, при температуре выщелачивания 55 °С степень извлечения составляет

60,10%, при 85 °С – 83,67% и при 95 °С достигает 91,28%. Для достижения максимального извлечения цинка из отработанных цинковых катализаторов необходимо повысить температуру свыше 95 °С.

Таблица 5.

Влияние температуры на степень извлечения цинка

№	t, °С	Химический состав жидкой фазы, масс %				Степень извлечения, %
		ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	
1	55	8,65	1,11	0,12	0,08	60,10
2	65	9,71	1,11	0,12	0,08	67,45
3	75	10,81	1,11	0,12	0,08	75,06
4	85	12,05	1,10	0,12	0,07	83,67
5	95	13,14	1,10	0,11	0,07	91,28

Таким образом, проведенные исследования по выщелачиванию цинка из отработанных цинковых

катализаторов азотной кислотой показали возможность получения растворов нитрата цинка. Оптимальными параметрами являются концентрация азотной кислоты 30%, норма не менее 120% от стехиометрии

и продолжительность процесса не менее 3 часов при температуре 90–95 °С. При этом степень извлечения цинка составляет 91,28%.

Список литературы:

1. Азотнокислотное растворение отработанного поглотителя сернистых соединений ГИАП-10 / Ш.Х. Тавашов, Б.И. Фарманов, Х.Ч. Мирзакулов, А.Т. Дадаходжаев // «Маҳаллий хомашёлар ва иккиламчи ресурслар асосидаги инновацион технологиялар»: республика илмий-техник анжумани материаллар тўплами, 2-жилд, 19-20 апрел, Урганч, 2021.
2. ГОСТ 202-84. Технические условия. Белила цинковые. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2001. – С. 6–7.
3. Дадаходжаев А.Т., Тавашов Ш.Х. Выбор метода переработки отработанного ГИАП-10 в цинковые белила // «Саноат ва кишлок хўжалигининг долзарб муаммоларини ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти» мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани маколалари тўплами. – Қарши, 2019. – 53 с.
4. Ищенко А.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т. 1 : учебник. – М. : Academia, 2018. – 512 с.
5. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И.Б. Аликина, С.С. Бабкина, Л.Н. Белова [и др.] – Люберцы : Юрайт, 2016. – 477 с.
6. Способ получения оксида цинка // Предварительный патент № 5881, Рес. Узбекистан, 1999 / Дадаходжаев А.Т.
7. Тавашов Ш.Х., Мирзакулов Х.Ч., Дадаходжаев А.Т. Поглотители сернистых соединений из отработанных катализаторов // Химическая технология и техника: материалы докладов 84-й научно-технической конференции, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием). – Минск, 2020.
8. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р.А. Лидина. – М. : Колосс, 2006. – 480 с.
9. Tavashov Sh.Kh., Dadakhodjaev A.T., Mirzakulov Kh.Ch. Recycling of zinc oxide scavengers // AJMR: asian journal of multidimensional research. – India. – 2020. – Vol 9, Issue 3. – P. 152–159.

DOI - 10.32743/UniTech.2021.91.10.12441

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНОВОГО МОНОМЕРА
МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА****Ташибаев Хужамберди Мингяшарович**

главный технолог
Шуртанского газо-химического комплекса,
Республика Узбекистан, г. Карши

Нуруллаев Шавкат Пайзиевич

канд. хим. наук,
проф. кафедры Неорганической, аналитической,
физической и коллоидной химии,
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Мадиев Руслан Мадиевич

канд. хим. наук, начальник технического отдела
Шуртанского газо-химического комплекса,
Республика Узбекистан, г. Карши

Алихонова Зухраhon Саидходжаевна

канд. хим. наук,
доц. кафедры Неорганической, аналитической,
физической и коллоидной химии»
Ташкентский химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: alikhonova.zuhrahon@gmail.com

IMPROVEMENT OF THE PRODUCTION OF ETHYLENE MONOMER BY PYROLYSIS**Khuzhamberdi Tashbaev**

Chief technologist
Shurtan gas-chemical complex,
Uzbekistan, Karshi

Shavkat Nurullaev

Cand of the chem. Sci.,
Professor chair "Inorganic, analytical, physical and colloidal chemistry",
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

Ruslan Madiev

Cand of the chem. Sci., Head of Technical Department
Shurtan gas-chemical complex,
Uzbekistan, Karshi

Zuhrahon Alihonova

Cand of the chem. Sci.,
Associate Professor chair "Inorganic, analytical, physical and colloidal chemistry",
Tashkent Institute of Chemical Technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной работе исследованы перспективные методы усовершенствования процесса получения этиленового мономера пиролизом, а также изучена зависимость ассортимента и выхода целевых продуктов процесса пиролиза от состава углеводородного сырья на ШГХК. Предложено изменить контроль регулирующего клапана по температуре входа пирогаза. Для улучшения процесса разделения «желтого масла», образующиеся при взаимодействии щелочи и сероводорода, требуется больше времени. На основе производственных испытаний рекомендовано установить дополнительную емкость объемом – 35 м³, в котором процесс отслаивания желтого масла от щелочи протекает лучше, чем в кубе щелочной колонны. Выявлено улучшение разделения «желтого масла» от щелочи в сепараторе в течение – 2 часов. Рассчитаны кинетические и активационные параметры пиролиза пропана, образование метана и этиленового мономера.

ABSTRACT

In this paper, promising methods for improving the process of obtaining ethylene monomer by pyrolysis are investigated, and the dependence of the assortment and yield of the target products of the pyrolysis process on the composition of hydrocarbon raw materials at ShGChK is studied. It is proposed to change the control of the control valve by the temperature of the pyrogas inlet. To improve the separation process of the "yellow oil" formed by the interaction of alkali and hydrogen sulfide, more time is required. Based on production tests, it is recommended to install an additional capacity of 35 m³ in which the process of peeling yellow oil from alkali is less than in the alkaline column cube and an improvement in the separation of "yellow oil" from alkali in the separator for - 2 hours is revealed. Kinetic and activation parameters of propane pyrolysis and formation of methane and ethylene monomer are calculated.

Ключевые слова: этиленовый мономер, пиролиз, регулирующий клапан, щелочь, сероводород, «желтое масло», сепаратор, кинетические и активационные параметры.

Keywords: ethylene monomer, pyrolysis, control valve, alkali, hydrogen sulfide, "yellow oil", separator, kinetic and activation parameters.

Введение. Этилен является основным базовым полупродуктом нефтехимической промышленности. Более половины объема производимого этилена используется в качестве мономера для получения полиэтилена и его сополимеров с пропиленом, винилацетатом, стиролом и этилакрилатом. Кроме этого этилен является сырьем для получения этиленоксида (целевая продукция – этиленгликоли, полиэтилентерефталат и др.), ацетальдегида (целевая продукция – уксусная кислота, ацетат целлюлозы), винилацетата (целевая продукция-поливинилацетат и его сополимеры), дихлорэтана (целевая продукция-поливинилхлорид и его сополимеры), этилензола (целевая продукция – полистирол и его сополимеры, бутадиен – стирольные каучуки и латексы), этанола (целевая продукция – этилацетат) и других продуктов органического синтеза. Олигомеры этилена являются основой ряд синтетических смазочных масел [1-2].

Процессы термического пиролиза с водяным паром в трубчатых печах являются основными источниками получения низкомолекулярных алкенов.

Одной из важнейших задач газоперерабатывающей промышленности является усовершенствование существующих способов переработки попутных газов в низшие алкены C₂-C₄, которые используются в качестве базового сырья для производства полимеров и каучуков.

Таким образом, производство имеет большое практическое значение для экономики народного хозяйства нашей республики. В связи с этим представляет несомненный интерес и актуальной задачей является исследование деятельности производства этилена и его техническое совершенствование в плане

получения этиленовых мономеров, пропилена, изобутилена, бутадиена 1,3 и изопрена из природных газов [3-6].

Современный промышленный способ производства этилена осуществляется путем высокотемпературного пиролиза углеводородного сырья. Процесс пиролиза для получения этилена осуществляется в печах различного устройства, пропусканием газообразных углеводородов или их паров при температуре 760-780°C, что определяет его высокую энергоемкость. Обычно используются печи трубчатого типа. Кроме того, высокие температуры способствуют также усилению вклада побочных процессов саж и смолообразования, синтезу конденсированных нафтенных и ароматических соединений. Для получения этилена и его гомологов методом пиролиза в качестве сырья используют этан, пропан, бутан, содержащиеся в попутных газах нефтедобычи, газах термического и каталитического крекингов, а также жидкие углеводороды: газовый бензин и низкоактивные бензино-легроиновые фракции прямой гонки нефти.

Состав продуктов пиролиза этого сырья зависит от глубины конверсии (степени превращения), которая в промышленной практике определяется конкретными условиями производства: необходимостью выработки заданного объема продуктов, загруженностью узла компримирования и системы газоразделения, энергетическими затратами и др. Ниже показано выход этилена, конверсия и рецикл этана. При пиролизе любого сырья не превращенный этан всегда возвращается в процесс. И в этом случае степень его превращения может определяться конкретными условиями.

УПРОЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭТАНОВОГО РЕЦИКЛА

Объекты и методы исследования. На рис.1. приведена схема основных промышленных синтезов на основе этилена.

В работе изучена зависимость ассортимента и выхода целевых продуктов процесса пиролиза от состава углеводородного сырья на ШГХК. Технологический

процесс пиролиза состоит из следующих основных стадий: пиролиз в трубчатых печах, подготовка пирогаза к компримированною, компримирование пирогаза, очистка и осушка, глубокое охлаждение, газоразделение и переработка пироконденсата.

Рисунок 1. Схема основных промышленных синтезов на основе этилена

Помимо этилена, на установках пиролиза получают водород, метан, пропилен, фракцию C_4 , содержащую 30-40 % масс. Бутадиена, 25-30 % масс. изобутилена, фракцию C_5 , тяжелую смолу пиролиза и пиролизный бензин (жидкие продукты пиролиза), из которой выделяют ароматические углеводороды.

Поточная схема процесса пиролиза приведена на рис.2.

Пиролиз представляет собой кратковременную высокотемпературную обработку углеводородного сырья при $750-880^\circ\text{C}$ с целью получения пирогаза с максимальным содержанием этилена и пропилена.

Рисунок 2. Принципиальная схема процесса пиролиза углеводородного сырья

Процесс сопровождается значительным количеством химических превращений углеводородов. Пирогаз (*реакционная смесь*) подвергают резкому охлаждению до 330–450°C. С верха колонна отводят пирогаз, который направляют на водную промывку и после вывода воды из пирогаза его направляют на компримирование. После каждой ступени компрессора пирогаз охлаждают оборотной водой и разделяют на газовую и жидкую фазы в сепараторах. Между ступенями сжатия пирогаза направляют в абсорбционную колонну для щелочной очистки углеводородов от кислых газов (H_2S и CO_2).

Результаты и их обсуждение. Изучена изменение контроля температуры в колонне щелочной доочистки DA-1201 по входные температуры пирогаза, так как во время эксплуатации узла щелочной очистки и нейтрализации, отработанной щелочи наблюдалась проблема образования полимера в колонне щелочной доочистки DA-1201, которая является признаком развития нежелательных реакций в колонне. В результате образования полимера в колонне DA-1201 наблюдалось накопление полимера и засорение тарелок колонны и фильтров насосов верхней и нижней циркуляции щелочного раствора и отработанной щелочи. Кроме этого, при сливе жёлтого масла в контейнеры происходит забивание трубопроводов и контейнеров. Если в составе отработанной щелочи имеются полимеры, наблюдается загрязнение трубопроводов отработанной щелочи на входе установки 4000. Среди явлений, способствующих ухудшению работы данного узла является неэффективный контроль температуры реакции поликонденсации в колонне. По проекту было предусмотрено контроль температуры реакции поликонденсации в DA-1201 по выходной температуре пирогаза регулирующим клапаном TC-12001, который

установлен на входе закалочной воды в теплообменник EA-1204. Однако из-за колебания температуры промывочной воды, подаваемой в щелочную колонну и резкого изменения состава и расхода пирогаза, возможность поддержания эффективного контроля температуры колонны DA-1201 уменьшится, и вследствие чего, вероятность развития нежелательных реакций увеличится. Путем недопущения скачков температуры входа пирогаза возможность поддержания стабильности реакции поликонденсации увеличится на основе этих результатов предложена изменить контроль регулирующего клапана TC-12001 по температуре входа пирогаза. Применение данного предложения за три месяца дало положительный результат [7].

В результате взаимодействия щелочи и сероводорода образуются сернисто-щелочные стоки, а в процессе протекания побочных реакций альдольной конденсации образуется побочный продукт – «жёлтое масло». Сернисто-щелочные стоки выводят на узел обезвреживания, которое заключается в экстрагировании органических соединений углеводородным растворителем и дальнейшим окислением сульфидов в сульфаты. «Жёлтое масло» выводят на термическое обезвреживание совместно с обработанным углеводородным растворителем с узла обезвреживания сернисто-щелочных стоков.

По мере взаимодействия пирогаза со щелочным раствором, наряду с реакциями замещения, проходят реакции образования альдоля и его конденсации. Образовавшийся в процессе альдольной конденсации полимер («жёлтое масло») негативно влияет на процесс щелочной очистки пирогаза (загрязняет насадку, трубопроводы и отборы приборов КИП и А), далее часть полимера (жёлтое масло) остающейся в составе циркулирующего раствора 2%-ной и 10%-ной щелочи уносится вместе с пирогазом дальше по системе, вызывая загрязнений сепараторов FA-

1205, FA-1206 трубопроводов, лопастей 4-ой и 5-ой ступени компрессора пирогаза GB-1201 а также осушителей FF-1201A/B.

Оборудование и трубопроводы некоторых секций этиленовых установок при обычной эксплуатации подвержены загрязнению, вызываемому отложениями как органических, так и неорганических веществ. Загрязнение системы и протекающие под отложениями коррозионные процессы приводят к значительным экономическим потерям в результате:

- не плановых остановок; сокращением длины пробега оборудования; повышенной стоимости технического обслуживания; потерям энергии и т. д.

Загрязнение в секциях пирогазового компрессора и фракционирования представляет одну из серьезных проблем в процессе работы этиленовой установки. Примерно 90% всех мировых производителей этилена применяют обработку антизагрязнителями для защиты оборудования указанных секций. Загрязнения оборудования вызывается отложениями полимерных соединений, образующихся при повышенных температурах из олефиновых и диолефиновых соединений, присутствующих изначально в пирогазе. Реакции полимеризации так же катализируются металлической поверхностью оборудования и трубопроводов.

Инициаторами протекания процесса полимеризации с последующим отложением полимеров в проточной части пирогазового компрессора и межступенчатых холодильниках, на тарелках колонн, в переливных устройствах и кипятильниках являются пероксиды, металлы и повышенная температура. Скорость загрязнения значительно повышается, как только на поверхности оборудования образуется первоначальное отложение твердого полимера. Далее за коксовавшийся полимер попадает в систему подготовки газов регенерации и вызывает проблемы с засорением теплообменного оборудования.

Одной из наиболее типичных проблем в нормальной эксплуатации колонн щелочной очистки на этиленовых установках является проблема образования так называемого «желтого масла» (иногда называемого «красного масла») в результате протекания реакций полимеризации при условиях щелочной очистки пирогаза. Загрязнение системы «желтым маслом», приводит к загрязнению внутренних устройств колонны с последствиями снижения эффективности работы колонны выражающейся в ухудшении степени извлечения кислых газов, повышению потребления свежей щелочи, повышению расхода отработанной щелочи, приводящего к увеличению стоимости обработки стоков, загрязнению отработанной щелочи.

Интенсивность протекания процесса полимеризации может быть четко определена по цвету раствора щелочи. Так, при отсутствии полимеризации цвет раствора зеленоватый или очень светло желтый. Цвет раствора изменяется до оранжевого и красно-коричневого при значительном образовании полимеров. В многих случаях, при этом. Можно наблюдать в растворе плавающие частицы красного цвета.

Периодически удаление образовавшегося «желтого» масла осуществляется в кубовой части колонны, чтобы оно не рециркулировало и не приводило к дальнейшему загрязнению. Плотность «желтого масла» меньше плотности щелочного раствора и, поэтому, оно должно скапливаться над уровнем щелочного раствора в секции отработанной щелочи.

При эксплуатации щелочной колонны в течение многих лет было выявлено, что образование желтого масла может увеличиваться при повышенных температурах и концентрации щелочи выше рекомендованного значение.

Разделение «желтого масла» от щелочи в кубе колонны является трудным процессом по причине малого размера куба колонны DA-1201 и постоянного прохода пирогаза через щелочной раствор, то есть барботирование щелочного раствора, которое не даст возможности отслаивания желтого масла и щелочи должным образом.

Для улучшения процесса разделения «желтого масла» требуется больше времени. При существующих условиях и имеющемся оборудовании невозможно осуществить процесс разделения масла.

Образование «желтого масла» является актуальной проблемой этиленового производства во всем мире, до настоящего момента еще не найден способ предотвращения образования масла.

При рассмотрении данного вопроса было предложено установить дополнительную емкость объемом – 35 м³ в которой процесс отслаивания «желтого масла» от щелочи должен проходить лучше, чем в кубе щелочной колонне в настоящее время.

Улучшению разделения желтого масла от щелочи должно способствовать увеличение времени отстоя щелочи и масла в сепараторе в течение – 2 часов [8].

Рассчитаны кинетические и активационные параметры пиролиза пропана и образование метана и этиленового мономера.

Расчет константы скорости (k) проводился по уравнению первого порядка, который подтверждается прямолинейной зависимостью $\ln 1/(1-\alpha)$ (где α - степень превращения) от времени контакта фаз (τ), приведенной на рисунке 3.

Рисунок 3. Зависимость степени превращения углеводородов от времени контакта фаз

Энергии активации реакции распада пропана и накопления продуктов рассчитаны по уравнению Аррениуса по зависимости $\ln k$ от $1/T$ (рисунок 4).

Рисунок 4. График зависимости $\ln k$ от $1/T$ пиролиза

Сравнение выходов основных продуктов пиролиза, константы скорости и активационных параметров позволяет предложить следующую схему пиролиза смеси углеводородов:

Пропан разлагается по двум главным направлениям, одно из которых деметанирование (1), а другое – дегидрирование (2):

В области температур 750-850°C имеет место направление (3), которое объясняет повышенный выход этилена:

Распад бутана протекает по реакции (4):

Таким образом, впервые выполнен путь совершенствования получения этиленового мономера пиролизом углеводородного сырья на ШГХК с целью использования результатов работы в производственной деятельности.

Список литературы:

1. А.Дж.Кидни, У.Р.Парриш, Д.Маккартни, Основы переработки природного газа // Перевод с английского 2-го издания под ред. О.П.Лыкова, И.А.Голубевой. – СПб. ЦОП «Профессия», 2014. – 664 с.
2. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Технология пиролиза органических материалов. Тверь: ТГТУ, 2010, 124 с.
3. Александров Ю.А., Шекунова В.М. и др. Получение этилена пиролизом пропан-бутановой углеводородной смеси без образования кокса // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. М.: ЦНИИТ-Энефтехим. 200. № 18, с. 30-32.
4. International Energy Agency, Natural gas information 2002, Paris, France, 2002.
5. Natural Gas Suppliers Association, Storage of natural gas, 2004. <http://www.naturalgas.org/naturalgas/storage.asp> (retrieved July 2009).
6. Natural Gas Suppliers Association, Storage of natural gas, 2008. <http://www.naturalgas.org/naturalgas/storage.asp> (retrieved July 2012).
7. Мансуров Б.М., Тошбоев Х.М., Абдиев А.Р., Ашуров А., Мухаметшин М. Изменение контроля температуры в колонне щелочной доочистки DA-1201 по входной температуре пиролиза. Рационализаторское предложение, ШГХК, № 69 от 24.08.2005г.
8. Тошбоев Х.М., Мансуров Б.М., Юлдашев О.М., Мухаметшин М.С., Абдиев А.Р., Нурмаматов М. Установка сепаратора (отстойника) объемом 35 м³ для удаления желтого масла, поступающего из куба щелочной колонны DA-1201. Рационализаторское предложение, ШГХК, № 160 от 22.03.2016 г.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ
ВЯЖУЩИХ ИЗ ДОЛОМИТА И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ****Тожимаматова Мукаддам Ёрмахамматовна**

ст. преподаватель,

Ферганский политехнический институт,

Республика Узбекистан, г. Фергана

E-mail: m_tojimamatova@mail.ru**STUDY OF THE PROCESS OBTAINING MAGNESIAL BINDERS FROM DOLOMITES
AND MATERIALS BASED ON IT****Mukaddam Tojimamatova**

Senior Lecturer,

Ferghana Polytechnic Institute,

Uzbekistan, Fergana

АННОТАЦИЯ

В данной статье представлена информация о термическом анализе минерала доломита, содержащего природный магний. Описан процесс проведения этого эксперимента. Описаны этапы процесса разложения доломита и области применения полученных продуктов.

ABSTRACT

This article provides information on the thermal analysis of dolomite mineral containing natural magnesium. The process of conducting this experiment is described. The stages of the dolomite decomposition process and the fields of application of the obtained products are described.

Ключевые слова: дифференциально-термический анализ (ДТА), термогравиметрический (ТГ), дифференциальный термогравиметрический (ДТГ).

Keywords: differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TG), differential thermogravimetric (DTG).

Изучение месторождений доломитов показало, что в составе исходного сырья содержание магниевых соединений меньше чем в других месторождениях стран СНГ. Средние показатели магниевых соединений в пересчете на окись магния составляет от 9 до 20%. В науке есть различные методы выделения магниевых соединений из доломита и использование сырья и полуфабрикатов для различных отраслей химической промышленности. На сегодняшний день доломит широко используется в цементных производствах, строительной промышленности и керамической отрасли. Учитывая локализацию импортированного сырья, полуфабрикатов и использования природных ресурсов внутри Республики к доломиту имеется большой интерес [4].

Доломит – природный магний содержащий материал, в состав которого входят карбонаты магния, кальция и примеси придающие цвет. Состав доломита не однороден. Содержание компонентов колеблется, зависит от месторождения, а также уравнивания пластов природного сырья. Перед использованием в производстве необходимо проведение анализов [3].

Термический анализ был использован для изучения фазового состава доломита и продуктов его перехода. Термический анализ представляет собой

комбинацию трех методов: дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ). Суть дифференциального термического анализа заключается в изучении изменений или изменений, которые происходят при нагревании материала в соответствии с тепловыми эффектами, связанными с теплом.

Следующие физико-химические процессы могут вызывать эндотермические эффекты на дифференциальной кривой:

- обезвоживание вещества;
- разложение брака; - декарбонизация; - таяние. Экзотермические эффекты могут быть вызваны:
- реакция окисления;
- реакция образования новых соединений;
- полиморфные превращения с нестабильной модификацией при данной температуре;
- переход из аморфного состояния в кристаллическое

Кривые потери массы при непрерывном нагревании вещества ТГ получены с использованием динамической силы тяжести. Режим стрельбы и условия испытаний задавались согласно литературным данным [1].

Скорость повышения температуры духовки составляет $10^{\circ}\text{C} / \text{мин}$, максимальная температура нагрева - 1000°C .

Для испытаний использовали платиновые горшки, нагрев проводили в атмосфере азота.

По потере массы в интервале температур $550\text{--}850^{\circ}\text{C}$, соответствующему эндотермической реакции разложения MgCO_3 , определяли содержание доломитовой породы в соответствии со стехиометрическим уравнением реакции:

$$x \cdot a \cdot 84 \cdot 100\%,$$

 44

где x - содержание MgCO_3 в доломитовой породе, %; a - Потеря веса из-за удаления CO_2 во время разложения MgCO_3 .

Известно, что увеличение скорости кристаллизации доломита сопровождается увеличением температуры декарбонизации MgCO_3 , уменьшением температурного диапазона этого процесса и его значительной корреляцией с температурным диапазоном декарбонизации CaCO_3 [2].

Использовалась наиболее проблемная в исследовании доломитовая порода - крупнокристаллический доломит месторождения Шорсу.

Дериватограмма доломита месторождения Шорсу представлена на рисунке 1.

Рисунок 1. Дериватограмма ДТА-5

1. Температурная кривая; 2- кривая динамического термогравиметрического анализа линия (ДТГА); 3- кривая динамического термогравиметрического анализа линейный продукт (DTGP); Кривая ДСК 4.

Полученная дериватограмма представлена на рисунке 1, который состоит из 4 кривых. Анализ кривой динамического термогравиметрического анализа (DTGA) (кривая 2) показывает, что кривая DTGA в основном встречается в 2-х диапазонах интенсивных

температур разложения. Диапазон разложения 1 соответствует температуре $119\text{--}277^{\circ}\text{C}$, а диапазон разложения 2 соответствует температуре $280\text{--}1122^{\circ}\text{C}$. Анализы показывают, что в 1-м интервале распада происходит интенсивное разложение. В этом диапазоне происходит разложение, т.е. 2,7% разложения. Подробный анализ кривой динамического термогравиметрического анализа и кривой ДСК приведен в таблице ниже.

Таблица 1.

Анализ результатов кривой ДТА-5 ДТГА и ДСК

№	Температура, °C	Потерянная масса, %	Скорость разложения вещества, мг / мин.	Количество потребляемой энергии (мкВ * с / мг))
1	50	0,125	0,157	1,40
2	100	0,585	0,765	2,11
3	200	0,725	1,453	2,14
4	300	1,035	0,257	1,99
5	400	1,285	0,847	2,02
6	500	1,569	0,955	1,03
7	600	1,815	2,411	2,59
8	700	1,921	1,125	1,23
9	800	2,012	0,265	1,12
10	900	2,558	2,128	2,02
11	1000	2,941	1,255	1,05
12	1100	3,014	0,895	2,02
13	1200	3,126	0,656	1,66

Эти производные исследования показывают, что основная потеря массы происходит в диапазоне 190-1170 °C, при котором теряется 3,2% от основной

массы, или 3,1 мг массы. После 1180 °C изменений не наблюдается. Масса остается неизменной.

Рисунок 2. Термогравиметрическая линия ДТА-5

Магнезиальное вяжущее получают термической обработкой магнезитов, бруситов и доломитов. Качественный магнезит и брусит практически полностью используются в производстве огнеупоров, несмотря на богатые месторождения, доломитовое сырье широко не используется. Таким образом, производство вяжущих на основе доломитового сырья

является наиболее перспективным, в том числе и в нашем регионе, что позволяет наладить производство вяжущих на местном сырье. С помощью дифференциального термического анализа было обнаружено, что возможно наиболее эффективное расширение диапазона температур между декарбонизацией $MgCO_3$ и $CaCO_3$.

Список литературы:

1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 334 с.

2. Смирнов В.А. Бетоны на основе магнезиальных вяжущих для устройства полов промзданий: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Смирнов Владимир Александрович. – Москва, 2005. – 21 с.
3. Тожимаматова М.Ё. Изучение процесса выделения вяжущих соединений магния и кальция растворением доломита в азотной кислоте // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2020. 12(81). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11022> (дата обращения: 25.12.2020).
4. Тожимаматова М.Ё. Изучение процесса выделения соединений магния из доломитов месторождения Шорсу // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. 2019. № 11(68). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/8250>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАЕМОСТИ
ЭЛЕКТРОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ****Туляганова Васи́ла Суна́тиллаевна**

канд. техн. наук, ст. науч. сотр.,
начальник отдела ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bozorboyev1983@mail.ru

Абдуллаева Раиса Исма́товна

д-р. техн. наук, профессор ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Негматов Сайибжа́н Сади́кович

академик АН РУз, Заслуженный деятель науки РУз,
научный руководитель ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Туйчиева Махлиё Обиджа́н кизи

самостоятельный соискатель ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Шарипов Фарход Фазлитди́нович

самостоятельный соискатель ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Валиева Гулша́н Файзи́мурадовна

соискатель ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

RESEARCH OF THE SINTER PROCESS ELECTROCERAMIC COMPOSITIONS**Vasila Tulyaganova**

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
Head of the Department of State Unitary Enterprise "Fan Va Tarakkiyot",
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Raisa Abdullaeva

Doctor of technical sciences, Professor,
State Unitary Enterprise "Fan Va Tarakkiyot",
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sayibzhan Negmatov

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Honored Scientist of the Republic of Uzbekistan,
scientific director of the State Unitary Enterprise "Fan va taragiyot",
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Makhliyo Tuychiyeva*Junior Researcher,
State Unitary Enterprise "Fan Va Tarakkiyot",
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Farhod Sharipov***Independent applicant SUE "Fan va taragiyot",
Tashkent State Technical University,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Gulshan Valieva***Independent applicant, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent State technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты процесса спекания стеатитовых электрокерамических композиций при температуре 1200-1350°C. Установлено, что процесс спекания стеатитовых электрокерамических композиционных материалов зависит от физико-химических процессов и характера изменения керамико-технологических свойств, происходящих при обжиге.

ABSTRACT

The article presents the results of the sintering process of steatite electroceramic compositions at a temperature of 1200-1350°C. It has been established that the sintering process of steatite electroceramic composite materials depends on the physicochemical processes and the nature of changes in the ceramic-technological properties that occur during firing.

Ключевые слова: керамика, структура, кристаллическая фаза, твердая фаза, свойства, пористость, прочность, водопоглощение, усадка, обжиг, электрокерамические материалы.

Keywords: ceramics, structure, crystalline phase, solid phase, properties, porosity, strength, water absorption, shrinkage, firing, electro ceramic materials.

Введение. На сегодняшний день в мире композиционные электрокерамические материалы широко применяются в энергетической, нефтехимической, металлургической, машиностроении и других отраслях промышленности.

В связи с этим, развитие электрокерамической отрасли промышленности в мире имеет особое экономическое значение и растет спрос на композиционные электрокерамические материалы, используемые в электро- и машиностроении.

В этом аспекте разработка эффективных составов и энерго-ресурсосберегающих технологии получения электрокерамических материалов для изготовления аппаратных изоляторов, изоляторов свечей зажигания, низковольтных конденсаторов, изоляторов работающих при высоких температурах, в вакууме, агрессивных средах и др. имеет особое значение [1].

Во всем мире ведутся исследовательские работы по разработке изоляционных электрокерамических материалов электротехнического и машиностроительного назначения физико-механическими и электрофизическими свойствами.

В этом аспекте большое внимание уделяется созданию электроизоляционных композиционных керамических материалов электротехнического и машиностроительного назначения с высокими электрофизическими, физико-механическими и диэлектрическими свойствами и разработке энерго-ресурсосберегающая технология их получения.

Объекты и методы исследований. Объектом исследования являются электрокерамические композиции, которые состоят из сырого и обожженного талька, доломита, каолина, бентонита и кремнеземсодержащего отхода рисопрерабатывающей промышленности.

В производстве электрокерамических изделий наиболее широкое применение имеет метод пластичного формования [2]. Исходя из имеющихся возможностей, в данной работе принимались методы пластичного формования. При определении шихтовых составов опытных масс ориентировались на литературные данные и химические составы исходных сырьевых материалов, чтобы создавать условия для образования в процессе обжига кристаллической фазы - метасиликата магния в достаточно большом количестве при относительно низкой температуре обжига [3-6].

Результаты и их обсуждение. Процесс спекания электрокерамических материалов зависит от многих факторов, состава шихты, химических составов исходных компонентов, физико-химических процессов, происходящих при обжиге, характера изменения керамико-технологических свойств и др.

Для получения предварительных данных о поведении опытных масс при обжиге был проведен их комплексный термический анализ. Термографическому анализу подвергались образцы из опытных масс, термограмма опытной массы М₁ приведена на рисунке 1.

1- температурная кривая; 2- дифференциальная кривая; 3- кривая усадки; 4- кривая потери массы

Рисунок 1. Термограмма опытной массы M_1

Как видно из термограммы, в процессе обжига наблюдается 5 эндотермических эффектов. Первый эндотермический эффект при 150°C вызван удалением гигроскопической влаги, содержащейся в массе. Второй эндотермический эффект при $495-560^\circ\text{C}$ выражен более резко и вызван дегидратацией каолина и бентонита. Третий, четко выраженный эндотермический эффект в температурном интервале $780-845^\circ\text{C}$ вызван процессом декарбонизации. Четвертый, весьма слабо выраженный эндоэффект, при 915°C вызван удалением конституционной воды. Пятый эндоэффект при 1250°C вызван дегидратацией талька.

При температуре $1125-1250^\circ\text{C}$ происходит падение дифференциальной кривой, что вызывается появлением значительного количества расплава. На термограмме стеатитовой массы отсутствует экзотермический эффект, связанный с образованием метасиликата магния.

Процесс спекаемости стеатитовых электрокерамических композиций изучался косвенно, то есть путем определения характера изменения керамико-технологических свойств в зависимости от температуры обжига.

На рис. 2-4 приведены характер изменения водопоглощения, усадки, плотности, прочности в зависимости от температуры обжига для образцов из массы M_1 , M_2 , M_3 . Анализируя данные, можно условно выделить две стадии в процессе обжига исследуемых составов. Значительное изменение свойств происходит до температуры 1200°C , ниже этой температуры происходит определенное взаимодействие в твердой фазе с продуктами разложения каолинита и кварца.

Рисунок 2. Зависимость водопоглощения (B), усадки (L), плотности (γ), прочности (δ) стеатитовых материалов состава M_1 от температуры обжига

Перенос вещества в этом периоде осуществляется поверхностной и объемной диффузией без участия жидкой фазы. Но на второй стадии спекание происходит с активным участием жидкой фазы, которая заполняет поры между частицами, тем самым играет роль жидкой смазки, облегчающей взаимное перемещение частиц кристаллических фаз. Таким образом, последняя создает стягивающее капиллярное усилие между частицами, обуславливая уменьшение пористости и уплотнение материала.

При температуре 1250°C начинается наиболее интенсивное спекание, т.е. начинается второй период спекания. Образующаяся жидкая фаза в этом периоде содержит в своем составе значительное количество щелочных и щелочноземельных оксидов, которые понижают вязкость расплава, делая его весьма подвижным и агрессивным.

Рисунок 3. Зависимость водопоглощения (B), усадки (L), плотности (γ), прочности (δ) стеатитовых материалов состава M_2 от температуры обжига

Рисунок 4. Зависимость водопоглощения (B), усадки (L), плотности (γ), прочности ($\delta_{из}$) стеатитовых материалов состава M₃ от температуры обжига

Наиболее заметное изменение плотности, прочности, водопоглощения, усадки и др. свойств для масс M₁, M₂, M₃ наблюдается в интервале температур 1200-1300°C. Это можно объяснить увеличением размера зерен, который, в свою очередь, влияет на изменение формы и размера пор, т.е. с уменьшением диаметра пор давление в них возрастает.

Дальнейшее увеличение температуры обжига обуславливает быстрое уплотнение исследуемых смесей. До температуры 1350°C в стеатитовых смесях степень уплотнения остается примерно одинаковой. Выше 1350°C наблюдается уменьшение степени уплотнения. Уменьшение плотности выше 1350°C

объясняется изменением открытой пористости. Интенсивное образование новых кристаллических фаз в образцах происходит до 1350°C и заканчивается при этой температуре. При температуре 1350°C достигается максимальное значение предела прочности при статическом изгибе опытных образцов, которая выше этой температуры снова снижается. Температура максимального значения прочности совпадает с температурой минимума пористости и водопоглощения. В образцах в температурном интервале 1300-1350°C достигается полная смачиваемость твердых зерен образующейся жидкостью, а её количество достаточно для заполнения пор между частицами, и достигается при почти нулевом водопоглощении. С повышением температуры обжига происходит изменение усадки аналогично кривым других свойств. До температуры 1350°C в образцах происходит плавное повышение усадки, а начиная с 1350°C происходит её снижение.

Закключение. Анализируя полученные данные можно сказать, что массы M₁, M₂, M₃ спекаются при 1350°C. При изучении влияния количества и природы кристаллической фазы на свойства стеатита можно сказать, что повышение количества кристаллической фазы до определенной величины сопровождается ростом механической прочности, которая затем понижается. Падение прочности объясняется недостатком стекловидной фазы, необходимой для получения прочного черепка.

Отмечается, что прочность стеатита зависит, в основном, от свойства и количества стекловидной фазы и в меньшей степени от прочности кристаллической фазы.

Список литературы:

1. Никулин Н.В. Справочник молодого электрика по электротехническим материалам и изделиям. Изд. 3-е, перераб. И доп. М., Высшая школа, 1973, 288с.
2. Выдрик Г.А., Костюков Н.С. Физико-химические основы производства электрокерамических изделий. М.: Энергия., 1971. -С. 132-152.
3. Валеев Х.С. Электрические свойства стеатитовых материалов при повышенных температурах. - Электричество, 1955, М, -С.56-62.
4. Масленникова Г.Н. Фарфор: состав, структура, свойства. /Керамическая промышленность. М.: ВНИИНТИ-ЭПСМ, 1994. – 43 с.
5. Масленникова Г.Н. Некоторые направления развития алюмосиликатной керамики //Стекло и керамика. - 2001.- №2, -С. 10-14.
6. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е. Керамические материалы: получение, свойства, применение / Пермь : Изд-во Пермского гос. технического ун-та, 2009. - 236 с.

DOI - 10.32743/UniTech.2021.91.10.12462

**ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ ТЕТРАКАРБАМИДОХЛОРАТА КАЛЬЦИЯ –
МОНОХЛОРАТА МОНОЭТАНОЛАМИНА –ВОДЫ****Тураев Кахрамон Абдижалилович**

базовый-докторант

Институт общей и неорганической химии

АН Республики Узбекистан,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E- mail: qahramon.t1986@mail.ru**Рахмонов Охунжон Олим ўғли**

стажёр-следователь

Институт общей и неорганической химии

АН Республики Узбекистан,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Тогаширов Ахат Салимович

д-р техн. наук, гл. науч. сотр.,

Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Тухтаев Сайдирахал

д-р хим. наук, академик,

Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Ташкент

**POLYTHERM OF SOLUBILITY OF THE THREEUREACHLORATE SODIUM –
NITRATA MONOETHANOLAMMONIUM – WATER SYSTEM****Kahramon Turaev**

PhD doctoral student

Institute of General and Inorganic Chemistry

of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,

Uzbekistan, Tashkent

Okhunjon Rakhmonov

Trainee investigator

Institute of General and Inorganic Chemistry

of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,

Uzbekistan, Tashkent

Akhat Toghasharov

Doctor of Science in Technics,

Institute of General and Inorganic Chemistry of the AS RUz,

Uzbekistan, Tashkent

Saydiaral Tukhtayev

Doctor of Science, academician,

Institute of General and Inorganic Chemistry

of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследована растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом. Система изучена с помощью внутренних разрезов, на основе которых построена политермическая диаграмма растворимости системы. Поверхность ликвидуса политермической диаграммы растворимости системы разделяется на поля кристаллизации льда, тетракарбамидохлората кальция и монохлорацетат моноэтаноламмония.

Изучена зависимость изменения физико-химических свойств растворов от состава компонентов системы $[\text{60\% Ca}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}] - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ методом растворимости, плотности и вязкости. Построена диаграмма «состав-свойства» данной системы. Полученные данные по растворимости компонентов в изученной системе могут служить научной основой при получении нового комплексно действующего препарата на основе тетракарбамидохлората кальция и монохлорацетат моноэтаноламмония.

ABSTRACT

Solubility of the components in the $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ system was investigated by visual-polythermal method. The system was studied using ten internal cuts, on which is built polytermic solubility diagram of the system. The surface of the liquidus of the polythermal solubility diagram of the system is divided into ice crystallization fields, calcium tetracarbamidochlorate and monoethanolammonium monochloroacetate.

The dependence of changes in the physicochemical properties of solutions on the composition of the components of the $[\text{60\% Ca}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}] - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ system by solubility, density and viscosity was studied. The "composition-properties" diagram of this system is constructed. Study of the solubility diagram and rheological properties of solutions of the $[\text{60\% Ca}(\text{ClO}_2)_3 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}] - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ system. The obtained data on the solubility of the components in the studied system can serve as a scientific basis for obtaining a new complex active preparation based on calcium tetracarbamidochlorate and monoethanolammonium monochloroacetate.

Ключевые слова: политерма, растворимость, поля кристаллизации, тетракарбамидохлорат кальция, монохлорацетат моноэтаноламмония, дефолианты.

Keywords: polytherm, solubility, area of crystallization, calcium tetracarbamidochlorate, monoethanolammonium monochloroacetate, defoliant.

Введение

В настоящее время для получения высоких урожаев хлопчатника с хорошими качествами применяются хлорат кальцийсодержащих, мягко- и комплекснодействующих дефолиантов с физиологически активными веществами [1, 2]. Одним из наиболее перспективных, агрохимических и экономически целесообразных способов повышения эффективности применяемых дефолиантов, увеличения урожайности сельскохозяйственных культур и улучшения качества сельскохозяйственной продукции является совместное применение дефолиантов с этиленпродуциентами и минеральными удобрениями [3-4]. В литературе недостаточно данных, позволяющих обосновать физико-химические основы и технологию получения комплекснодействующих дефолиантов на основе хлората кальция, содержащих физиологически активные вещества и питательные элементы.

Для физико-химического обоснования процессов получения мягкодействующих дефолиантов, необходимо знание растворимости солей в системах, включающих изучаемые компоненты и взаимодействие исходных компонентов в широком интервале температур и концентраций.

Исходя из вышеизложенного, нами изучено взаимодействие компонентов в водной системе с участием дикарбамидохлората кальция и монохлорацетат натрия в широком интервале температур и концентраций визуально-политермическим методом.

Объектами исследования являются тетракарбамидохлорат кальция и монохлорацетат моноэтаноламин. Тетракарбамидохлорат кальция был

получен взаимодействием плавки карбамида с хлоратом кальция при молярном соотношении компонентов 4:1 $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ [5]. Монохлорацетат и моноэтаноламин были взяты в отношении 1:1 моль, в водяной бане монохлорацетат постепенно добавлялся в моноэтаноламин и постоянным перемешиванием получается $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ [6]. Результаты по изучению бинарной системе моноэтаноламин монохлорацетата-вода также согласуются с литературными данными [7].

Методика

Для количественного химического анализа применяли общепринятые методы аналитической химии, в частности, количество хлорат-иона определено объемным перманганатометрическим [8], кальция - объемным комплексонометрическим методами [9]. Для изучения растворимости компонентов использован визуально-политермический метод [10] Вязкость растворов измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ, pH растворов на pH-metr FE20 METTLER TOLEDO, показатели преломления растворов с помощью цифрового рефрактометра (модель PAL-BX/RI, рефрактометр ATAGO) при температуре 20 °C.

Результаты и их обсуждение

Бинарная система $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в была изучена в интервале температур от -43.2. до 70.0 °C. Политермическая диаграмма растворимости характеризуется наличием ветвей кристаллизации льда и монохлоруксусной кислоты натриевой соли при температуре -43.2 °C и концентрации 97.0% $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$ и 3.0% H_2O [6-7].

Бинарная система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ характеризуется ветвями кристаллизации льда и тетракарбамидохлората кальция с точкой перехода при -18.2°C , в которой концентрация $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ составляет 52.0%. Результаты хорошо согласуются с литературными данными [5].

Растворимость в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$ изучена с помощью девять внутренних разрезов. На основе результатов изучения боковых сторон системы и внутренних разрезов построена полная политермическая диаграмма системы в интервале температур от -46.8 до 70.0°C (рис.1).

Рисунок 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$

На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации: льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$. Указанные поля сходятся в один тройных узловых точках системы, для которых

определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 1). На политермической диаграмме состояния системы нанесены изотермы растворимости при температурах $-20, -10, 0, 10, 20, 30, 40^\circ\text{C}$.

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы
 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$

Жидкий фаза, %			Ткр., °C	Твердый фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$	H_2O		
52.0	-	48.0	-18.6	Лед+ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
48.3	11.1	45.4	-20.5	То же
43.1	22.9	42.8	-24.2	-//-
35.9	38.9	47.2	-30.5	-//-
16.0	65.1	47.0	-46.8	Лед+ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$
12.2	67.2		-45.6	-//-
5.0	76.1	43.0	-44.0	-//-
0	80.1		43.2	Лед + $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$
15.8	68.0	45.9	-27.8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$
14.2	76.0	37.6	26.0	То же
14.1	77.0	41.8	38.2	-//-
14.0	86.0	36.0	67.8	-//-

С целью обоснования процесса получения эффективного дефолианта на основе тетракарбамидохлората кальция и монохлоацетат моноэтаноламин, нами были изучены растворимость и реологические

свойства компонентов в системе $[60\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}] - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$, результаты которых приведены на рисунке 4 и табл. 2.

Рисунок 4. Зависимость изменения физико-химических свойств (, pH среды-1, плотности-2, вязкости-3, показателя преломления-5, $t_{\text{кр}}$ -5,) растворов от состава компонентов в системе $[60\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}] - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$

Результаты исследования показывают, что при добавлении монохлоацетат моноэтаноламин к 24.09 %-ному насыщенному раствору тетракарбамида хлората кальция, температура кристаллизации первоначально снижается с +16.0 °C до +10.0 °C.

Изучение реологических свойств показало, что в системе не образуется новых соединений. Система относится к простому эвтоническому типу, и ее компоненты сохраняют свою индивидуальность.

Таблица 2.

Физико-химические и реологические свойства системы $[60\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}] - \text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$

Содержания компонентов, %		Тем. крист., $t, ^\circ\text{C}$	Плотность $d, /\text{см}^3$	Вязкость $\eta, \text{мм}^2/\text{с}$	pH	D_n	Твердая фаза
$60\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 40\% \text{H}_2\text{O}$	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{ClCH}_2\text{COOH}$						
100	0	16.0	1.332	1.854	5.90	1.4263	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
93.3	3.6	15.04	1.326	2.102	5.60	1.4292	То же
92.5	7.5	13.09	1.313	2.387	5.11	1.4325	
88.6	11.4	12.09	1.305	2.635	4.88	1.4357	-//-
88.7	17.3	11.26	1.297	3.061	4.35	1.4409	-//-
75.91	24.09	10.0	1.291	3.381	3.90	1.4450	-//-

С увеличением концентрации монохлороацетат моноэтаноламин в системе наблюдалось увеличение плотности с 1,332 до 1,292 г/см³, вязкости с 1,854 до 3,381 мм, показателя преломления с 1.4263 до 1.4450 г и понижение pH раствора с 5.90 до 3.90 при повышении концентрации до 24.09 процента. Заметное изменение всех кривых подтверждает фазовый переход.

Выводы

Изучена растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом. Таким образом на основе полученных сведений в системе $[\text{60\% Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{40\% H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_2\text{ClCOOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ по растворимости компонентов и физико-химических свойств (температура кристаллизации, плотность, вязкость, pH, преломление света) в системе не образуется новое соединение. Определено, что система относится к простому эвтоническому типу. Полученные сведения могут заслужить научным основанием для разработки технологии получения дефолианта хлопчатника нового состава.

Список литературы:

1. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия. 2000. – 87 с.
2. Тогаширов А.С., Шукуров Ж.С., Тухтаев С. Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов / Ташкент: Навруз, 2019.
3. Изучение процесса получения жидкого дефолианта на основе хлората кальция, карбамида и этиленпроцентов // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. Хамдамова Ш.Ш. [и др.]. 2019. № 10 (67). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/7938>
4. Teshae F., Khaitov B. Effect of defoliants and fertilizers on yield and quality of upland cotton (*Gossypium hirsutum* L.) // Journal of Cotton Research and Development (CRDA). –India, 2015. -№1. pp. 57-60.
5. Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С. Растворимость компонентов в системах хлорат (ди-, тетракарбамидохлорат) кальция – нитрат диэтаноламмония – вода // Kompozitsion materiallar. – Тошкент, 2017. № 2. С. 89-94. (02.00.00). №4
6. Кучаров Б.Х., Лачинова Н.Х., Тухтаев С. “К вопросу получения новых дефолиантов хлопчатника”// Институт профессор – уқитувчиларининг Ўзбекистон Республикаси мустақиллигининг 10 йиллигига бағишланган илмий-амалий конференциясининг матиаллари. Фаргона, 2001. -б.76-77.
7. Кучаров Б.Х., Озубеков Р.А., Тухтаев С “Исследование водных систем из трикарбамидохлората натрия, моно- трихлорацетата моно-триэтаноламмония” // Вестник ОшГУ. -Ош-2001 №3- Ч.1- С.34-36.
8. Ts 00203855-43:2019. Дефолиант “УзДЕФ”. Стандарт организации. –Т.: Изд-во стандартов, 2019. -12 с.
9. А.Л. Подкорытов, [и др.]. Екатеринбург Издательство Уральского университета – 2015, 19 с. <http://hdl.handle.net/10995/30960>
10. Е.А. Фролова [и др.]. Журнал неорганической химии. 2021 Т 66 № 4 С. 531-533 DOI: 10.31857/S0044457X21040115

**ВИБРОДЕМПФИРУЮЩИЕ-ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА
ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ (ВПС)****Улмасов Тулкун Усманович**

д-р. техн. наук, философии (PhD) ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Негматов Сайибжан Садиикович

академик АН Республики Узбекистан,
д-р. техн. наук, профессор, ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Абед Нодири Сойибжановна

д-р. техн. наук, профессор, ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Наврузов Фарход Маматкулович

докторант (PhD) ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Бозорбоев Шухрат Абдурахимович

д-р. техн. наук, философии (PhD) ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: bozorboyev1983@mail.ru

Жавлиев Сирожиддин Суёнович

д-р. техн. наук, философии (PhD) ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Махаммаджонов Зоҳидулло Улугбек угли

докторант (PhD) ГУП "Фан ва тараққиёт",
Ташкентский государственный технический университет,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**VIBRATION DAMPING-VISCOELASTIC PROPERTIES
OF INTER-PENETRATION POLYMER SYSTEMS (IPS)****Tulkun Ulmasov**

Doctor of technical philosophy, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sayibjan Negmatov

Academician of the AS RepUz,
doctor of technical sciences, professor, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

Nodira Abed

*Doctor of technical sciences, professor,
SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Farkhod Navruzov

*Doctoral student SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent State technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Shuhrat Bozorboyev

*Doctor of technical philosophy, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Sirojiddin Javliyev

*Doctor of technical philosophy, SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent state technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Zokhidullo Makhammadjonov

*Doctoral student SUE "Fan va tarakkiyot",
Tashkent State technical university,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

В работе приводятся результаты исследования температурной зависимости вибродемпфирующих вязкоупругих свойств и характеристики эпоксидных композиций и термопластичного полиуретана.

Установлено, что вязкоупругие свойства термопластичного полиуретана УК -1 обладают высоким коэффициентом механических потерь η в области температуры стеклования, но сравнительно низким модулем упругости при нормальной температуре.

Столь высокие значения коэффициента механических потерь (η -1,08) обусловлено наличием различных функциональных групп (уретановых, мочевиновых, аллофанатных) в структуре полиуретана.

Таким образом, выявлено, что эпоксидный полимер из олигомера ЭД-16, отвержденный ПЭПА, имеет сравнительно низкий коэффициент механических потерь, но высокий модуль упругости E' . Полиуретан, наоборот, обладает высоким значением коэффициента механических потерь, но умеренным модулем упругости при нормальной температуре. Следовательно, можно ожидать, что смеси на основе этих гомополимеров должны обладать высокими вязкоупругими показателями.

ABSTRACT

The results of the study of the temperature dependence of vibration-damping-viscoelastic properties and characteristics of epoxy compositions and thermoplastic polyurethane are presented.

It has been established that the viscoelastic properties of thermo-plastic polyurethane UK 1 has a high coefficient of mechanical losses η in the glass transition temperature range, but a relatively low modulus of elasticity at normal temperature.

Such high values of the mechanical loss coefficient (η -1.08) are due to the presence of various functional groups (urethane, urea, allophanate) in the polyurethane structure.

Thus, it was revealed that the epoxy polymer from the ED-16 oligomer, cured with PEPA, has a relatively low coefficient of mechanical losses, but a high modulus of elasticity E' . Polyurethane, on the other hand, has a high mechanical loss coefficient, but a moderate modulus of elasticity at normal temperatures. Therefore, it can be expected that a mixture based on these homopolymers should have high viscoelastic properties.

Ключевые слова: вибропоглощающий, взаимопроникающая полимерная сетка, вязкоупругие свойства, модуль упругости.

Keywords: vibration-absorbing, interpenetrating polymer mesh, viscoelastic properties, modulus of elasticity.

Введение. Одним из основных вопросов при изучении вязкоупругих и физико-механических свойств двухкомпонентных систем, в том числе взаимопроникающих полимерных сеток, является вза-

имодействие компонентов, обусловленное их совместимостью [1-5]. Особенно это взаимодействие сильно проявляется в той области температур, где протекают интенсивные релаксационные процессы.

Вследствие этого даже в термодинамических несовместимых системах взаимодействие между макромолекулами может оказывать существенное влияние на вязкоупругое поведение полимерных смесей.

Совместимость полимеров не является постоянной величиной для конкретной пары полимеров и зависит от условия получения смеси полимеров, молекулярной массы и от присутствия в системе других ингредиентов [6-10]. К критериям совместимости относят механическую однофазность, оптическую прозрачность, наличие одной температура стеклования (T_g) и гомогенность на субмикронном уровне. В настоящее время относительно развитой является термодинамическая теория совместимости. Анализ влияния совместимости на морфологию, физико-механические и вязкоупругие свойства взаимопроникающих полимерных систем показали, что этот параметр является определяющим фактором свойств системы. Полная совместимость не является обязательной для достижения полного смешения фаз, поскольку устойчивее переплетение макромолекул может эффективно предотвращать разделение фаз. В промежуточных состояниях совместимости, т.е. в случаях частичной совместимости, наблюдается ярко выраженное вязкоупругое поведение смесей полимеров.

Анализ литературных данных показал, что наполнители, введенные в взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), существенным образом влияют на характер протекания релаксационных процессов в системе. Так, при введении в ВПС на основе полиуретана (ПУ) и полимитоилэтаноламид (ПЭА) аэро-сила, окиси алюминия и отвержденный дисперсный поливинилацетат (ПВА) [10-12] независимо от их природы наблюдается единственный максимум механических потерь, значительно расширенный и

расположенный между переходами индивидуальных сеток.

Объект и методика исследования. В настоящее время все большее применение в различных отраслях промышленности находят термопластичные полиуретаны, продукты взаимодействия простых и сложных полиэфилов с различными диизоцианатами. По своим характеристикам они близки к высокомолекулярным резиноподобным материалам и обладают высокой гибкостью цепей и особенно высоким коэффициентом механических потерь ($\eta > 1,0$ при температуре стеклования). К недостаткам следует отнести их умеренный динамический модуль упругости.

Использование терморезактивных эпоксидных полимеров в паре с термопластичным полимером, в частности, полиуретаном придает композиции на их основе высокие физико-механические и особенно вязкоупругие свойства и позволяет получить из них эффективные вибропоглощающие, звукоизолирующие и демпфирующие материалы [13, 14].

Исходя из вышеизложенного, в качестве объекта исследования были выбраны ВПС на основе эпоксидиановых полимеров (из эпоксидных олигомеров ЭД-16, ЭД-20 (ГОСТ 10587-76), ЭИС-1 (ТУ38 1091 76), отвержденных малеиновым ангидридом (ГОСТ 57-58-78) и термопластичные полиуретаны УК-1 и термоэластопласт марки ПР (ТУ38-103-185 -92). Выбор отвердителя малеинового ангидрида обусловлен высокотемпературным отверждением эпоксидных олигомеров в присутствии в системе термопластичного полиуретана. Полиуретан растворяется в эпоксидных олигомерах при повышенных температурах, т.е. необходима энергия извне для преодоления энергии межмолекулярного взаимодействия. Физико-механические характеристики составляющих компонентов объекта исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристика объекта исследования

Свойства	ВПС на основе				
	Эпоксидная, олигомеров			Полиуретан УК-1	Термоэла- пласт
	ЭД-16	ЭД-20	ЭИС-1		
Коэффициент механических потерь, γ	0,022	0,018	0,028	0,682	0,52
Динамический модуль упругости E' , 10^{13} , МПа	3,800	4,100	3,400	1,050	0,80
Модуль потерь E'' , 10^{13} , МПа	0,084	0,073	0,095	0,716	0,416
Температура стеклования, T_g , К	370	390	340	350	250
Плотность ρ , г/см ³	1,250	1,260	1,230	1,200	1,20
Адгезионная прочность b_A , МПа	30	36	23	18	14
Ударная прочность $b_{уд}$, Н/м	1,20	1,21	1,26	2,90	4,0

В качестве наполнителей были выбраны каолин (ГОСТ 6138-76) Ангренского месторождения, тальк (ГОСТ 879-76) Завальевского месторождения и графит (ГОСТ 44404-78), имеющий пластинчатую структуру, которые способствуют повышению механических

потерь вследствие внутреннего трения между частицами и приводят к значительному снижению стоимости композиции. Некоторые характеристики выбранных наполнителей приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Характеристика наполнителей

Наименование	Плотность, г/см	Форма частиц
Каолин	2,58	пластинчатый
Тальк	2,80	пластинчатый
Графит	2,26	пластинчатый

Результаты исследования. Нами были изучены вязкоупругие свойства эпоксидной композиции на основе олигомера ЭД-16, пластификатора ДБФ и отвердителя ПЭПА в зависимости от температуры

(рис. 1). ДБФ был введен в состав композиции с целью снижения внутренних напряжений в термо-реактивном полимере.

Состав композиции: ЭД 16 – 100 м.ч., ДБФ – 25м.ч. и ПЭПА - 10 м.ч.

Рисунок 1. Температурная зависимость демпфирующих-вязкоупругих свойств эпоксидной композиции

Как видно из рис.1, при температуре 330 К коэффициент механических потерь имеет максимум, соответствующий релаксационному процессу, связанному сегментальной подвижностью цепи. Динамический модуль упругости композиции монотонно уменьшается с повышением температуры. Если учесть, что температура стеклования эпоксидного полимера без ДБФ равняется 355-360 К, то ДБФ в количестве 25 массовых частей снижает температуру стеклования композиции на 25-30 К. При этом величина коэффициента механических потерь снижается 0,58 до 0,36 при соответствующих температурах стеклования. Ширина максимума значительно

растет благодаря увеличению гибкости цепи в присутствии композиции ДБФ. Дальнейшее увеличение содержания ДБФ нецелесообразно, так как его предел совместимости ЭД-16 составляет до 25 массовых частей.

Физическая модификация эпоксидного олигомера с наполнителями существенно влияет на ее вязкоупругие свойства разрабатываемых полимерных материалов [16]. В первую очередь нами были исследованы влияния органоинеральных наполнителей на демпфирующие вязкоупругие свойства эпоксидных композиций. Результаты экспериментальных исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Демпфирующие вязкоупругие характеристики эпоксидных композиций

№	Состав композиции	H	$E' \cdot 10^{-3}$ МПа	$E'' \cdot 10^{-3}$ МПа
1.	ЭД-16 - 100 м. ч.			
	ДБФ - 25 м. ч.			
	ПЭПА - 10 м. ч.	0,031	3,66	0,114
2.	ЭД-16-100 м. ч.			
	ДБФ - 25 м. ч.			
	ПЭПА — 10 м. ч.			
	Каолин - 20 м. ч.	0,033	3,68	0,120
3.	ЭД-16 - 100 м. ч.			
	ДБФ — 25 м. ч.			
	ПЭПА - 10 м. ч.			
	Тальк - 20 м. ч.	0,035	3,70	0,130

№	Состав композиции	H	$E' \cdot 10^{-3}$ МПа	$E'' \cdot 10^{-3}$ МПа
4.	ЭД-16- 100 м. ч.			
	ДБФ - 25 м. ч.			
	ПЭПА - 10 м. ч.			
	Графит - 20 м. ч.	0,041	3,72	0,154

Как видно из таблицы 3, во всех случаях наполнители, особенно чешуйчатый графит, увеличивает

величину коэффициента механических потерь композиции.

Состав композиции: ЭД 16 – 100м.ч., ДБФ – 25м.ч. и ПЭПА – 10 м.ч.

Рисунок 2. Температурная зависимость демпфирующих-вязкоупругих свойств полиуретана УК 1

Заключение. Установлено, что для получения композиционных полимерных материалов с высокими вибродемпфирующими-вязкоупругими свойствами необходимо увеличить полудисперсность макромолекул полимеров не только химическим способом, но и физическим путем. К таким полимерным системам относятся различные полимерные системы, в том числе взаимопроникающие полимерные системы – ВПС. Выявлено, что эпоксидные полимеры из олигомера ЭД-16, отвержденный ПЭПА, имеет сравнительно низкий коэффициент механических потерь, но высокий модуль упругости E' . Полиуретан, наоборот, обладает высоким значением

коэффициента механических потерь, но умеренным модулем упругости при нормальной температуре. Следовательно, можно ожидать, что смесь на основе этих гомополимеров должны обладать высокими вязкоупругими показателями. Следовательно, можно отметить, что эпоксидный олигомер из ЭД-16 отвержденный отвердителем полиэтиленполиамидом – ПЭПА, имеет сравнительно низкий коэффициент механических потерь, но высокий модуль упругости E' . Полиуретан, наоборот обладает высоким значением коэффициента механических потерь, но умеренным модулем упругости к нормальной температуре.

Список литературы:

1. Bosser L., Poisson E., Davies P., 'Bio-sourced Epoxidesmoll sandwich materials for marine applications', JEC Composites Magazine, 75, (August - September 2012), 25p.
2. Cozien-Cazuc S., 'Recycled and flax-reinforced composites for the LolaDrayson prototype', JEC Composites Magazine, 74, (July 2012), pp.34-35.
3. 'Flax fibre, balsa and biosourced resin for an electric catamaran ferry', JEC Composites Magazine, 93, (December 2014), 43.p.
4. Gajlewicz I., Lenartowicz M., 'Additives for plastics used in the automotive industry', PlastNews, (2'2013), pp. 34-38.
5. Gibas E., 'Plastics in the automotive industry can help reduce the weight of the car', PlastNews, (2'2013), pp. 29-31.
6. Ghilai G., Green A.K., Leibovich H., Miller Z., 'Low-cost composite structures: how to avoid pitfalls', JEC Composites Magazine, (July 2012, 41). pp.74-78.
7. Grealish B., Gray N., 'World Rally Champion's super-car benefits from lightweight composite body panels', JEC Composites Magazine, 82, (July 2013), pp.36-37.
8. <http://www.jeccomposites.com/news/composites-news/hexmc-arbonfib-reepoxy-moulded-parts-boeing~787-0>, Date of use: 07.06.2015.

9. <http://www.hexcel.com/Products/PublishingImages/ANHexMCParts4.jpg>, Date of use: 07.06.2015.
10. http://media.gottraffic.net/images/iGlgg_T0_jaU/v3/1200x-l.jpg, Date of use: 07.06.2015.
11. Jia Z.N., Hao C.Z., Yang Y.L. Tribological performance of hybrid PMMD/serpentine composites reinforced with nanoparticles. Tribol. Mater. Surf. Interface. 2014;8: pp 139-145.
12. Негматов, Н.С. Абед, Р.Х. Сайдахмедов, Т.У. Улмасов, А.Я. Григорьев, В.П. Сергиенко, К.С. Негматова, С.С. Жовлиев, Ж.Н. Негматов, М.М. Содикова, М.Н. Негматова, О.Х. Абдуллаев, Ф.М. Наврузов. “Исследование вязкоупругих и адгезионно-прочностных свойств и разработка эффективных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов и покрытий машиностроительного назначения.” // Пластические массы научно-технический журнал. г. Москва 2020 г. Стр.32.
13. S. Negmatov, T. Ulmasov, M. Karshiyev, Z. Makhammadjonov O. Abdulayev, and M. Matsharipova “Adhesion-strength and tribotechnical properties of machine-building composite polymer coatings” // E3S Web of Conferences 264, 05032 (2021) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126405032> CONMECHYDRO - 2021.
14. Soyibjon Negmatov, T Ulmasov, Farxod Navruzov and S Jovliyev “Vibration damping composition polymer materials and coatings for engineering purpose” // E3S Web of Conferences 264, 05034 (2021) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202126405034> CONMECHYDRO – 2021.
15. Lakes RS. High damping composite materials: effect of structural hierarchy. J Compos Mater. 2002;36, pp.287-297.
16. Lu P., Friedrich K. On sliding friction and wear of peek and its composites. Wear. 1995, 181: pp. 624-631.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УВЛАЖНЯЮЩЕГО КРЕМА ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ КОСТОЧКОВЫХ МАСЕЛ

Хакимова Зулфияхон Азизовна

докторант,
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент,

Рузубаев Акбарали Турсунбаевич

канд. техн. наук, доцент,
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: akbar216@mail.ru

Салижанова Шахнозахон Дилмуродовна

доктор философии (PhD),
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Гаипова Шахнозахон Саидазим кизи

докторант,
Ташкентский химико-технологический институт
Республика Узбекистан, г. Ташкент

RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF THE MOISTURIZING CREAM OBTAINED ON THE BASIS OF FRUIT SEED OILS

Zulfiyakhon Khakimova

PhD student,
Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

Akbarali Ruzibayev

candidate technical sciences, docent,
Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

Shakhnozakhon Salijonova

Doctor of Philosophy (PhD),
Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

Shakhnozakhon Gaipova

PhD student,
Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Целью данного исследования было изучение физико-химических свойств увлажняющего крема, приготовленных на основе косточковых масел. Сформирован рецепт увлажняющего крема на основе виноградного и персикового масла. Использование 20 процентов виноградного и персикового масла в составе увлажняющего крема позволяет получить более устойчивый и качественный продукт в соответствии со стандартами.

ABSTRACT

The aim of this research work was to study the physicochemical properties of a moisturizer prepared on the basis of fruit seed oils. Formulated a recipe for a moisturizer based on grape and peach oil. Using 20 percent grape and peach oil in a moisturizer allows for a more stable and higher quality product in accordance with the standards.

Ключевые слова: виноградное масло, персиковое масло, увлажняющий крем, эмульсия, стабильность, плотность, растекаемость.

Keywords: grape oil, peach oil, moisturizer, emulsion, stability, density, spreadability.

Кремы — это эмульсия масла и воды. Крем — косметическое средство для ухода за кожей лица или других частей тела. В настоящее время спрос на кремы на основе растительных компонентов растет день ото дня [4].

Желание нанести жирные материалы на кожу почти инстинктивно и может быть таким же старым, как само человечество. Увлажняющие средства также являются продуктами, которые чаще всего назначают в дерматологии. Лечение увлажняющими средствами направлено на поддержание целостности кожи и благополучия, обеспечивая здоровый внешний вид человека [6].

Знания о взаимодействии ингредиентов в увлажняющих кремах имеют основополагающее значение для получения стабильного и косметически привлекательного продукта с предпочтительным воздействием на кожу. Жирность, липкость и запах некоторых продуктов может быть трудно принять.

Кремы - это наиболее распространенные средства доставки увлажняющих средств. В простейшем виде кремы представляют собой двухфазную систему (эмульсию), содержащую две несмешивающиеся жидкости - масло и воду, одна из которых диспергирована в другой в виде микроскопических или субмикроскопических капель. Обычно внешняя фаза больше внутренней. Важно соотношение масла и воды, а также тип масла, количество и тип других ингредиентов. Размер капель часто составляет от 1 мкм до 100 мкм, что дает белые составы. Эмульгаторы обеспечивают стабильность, собирая на границе двух фаз и встраивая капли. Эмульгаторы объединяют гидрофильные и липофильные компоненты в одной молекуле и превращают их неполярный углеводородный конец в масляную фазу, а полярный конец - в водную фазу [7].

Эмульсии масло-в-воде (М / В) более распространены, чем вода-в-масле (В / М). В эмульсиях масло / вода содержание масла колеблется от 15% до 30%, хотя можно найти и другие уровни [8].

С увеличением содержания масла жирность рецептуры может увеличиваться. С введением новых типов эмульгаторов стало возможным добиться более низкого содержания масла также в эмульсиях вола-масло, что улучшает их косметические свойства. Внешняя фаза оказывает большое влияние на косметические свойства состава. Масла во внешней фазе делают композицию более устойчивой к смыванию, тогда как, если масло диспергировано в водной фазе, эмульгаторы будут способствовать повторному эмульгированию под воздействием воды.

Масла некоторых овощей и рыбы содержат эссенциальные жирные кислоты (ЭЖК). Жирные кислоты

с первой двойной связью у 6-го атома углерода, считая от конца углеводного хвоста, называются омега-6, тогда как кислоты с первой двойной связью у 3-го атома углерода называются жирными кислотами омега-3. Омега-6 и омега-3 жирные кислоты являются производными линолевой и α -линолевой кислот соответственно. Эссенциальные жирные кислоты влияют на физиологию кожи через их влияние на кожную барьерную функцию, выработку эйкозаноидов, текучесть мембран и сигнализацию клеток. Наиболее распространенными в коже ЭЖК являются линолевая кислота и ее метаболит арахидоновая кислота [1, 9].

Масло виноградных косточек содержит высокий уровень линолевой кислоты, жирной кислоты омега-6, которая помогает контролировать прыщи, уменьшая забитые поры. Было обнаружено, что в коже, склонной к акне, не хватает линолевой кислоты, что делает кожный жир (масло) густым и липким, что приводит к закупорке пор. Жирные кислоты могут помочь улучшить уровень влажности кожи за счет снижения трансэпидермальной потери воды (когда кожа теряет воду в окружающую среду за счет испарения). Линолевая кислота интегрируется в клеточные мембраны, укрепляя кожный барьер, разглаживая и смягчая кожу [3].

Масло косточек персика имеет легкую текстуру, быстро впитывается, не оставляя липкой пленки. Он защищает чувствительную, сухую и зрелую кожу и может помочь укрепить иммунную систему кожи. Масло косточек персика разглаживает и увлажняет кожу, повышает ее эластичность и оставляет ощущение мягкости и эластичности. Персиковое масло особенно подходит для сухой, уставшей или чувствительной кожи с видимыми признаками старения. Обладает мощным антивозрастным действием и разглаживает морщины, подходит для кожи с широкими порами [2, 5, 10].

Учитывая вышеизложенное, мы сформировали рецепт увлажняющего крема на основе виноградного и персикового масла. В таблице 1 показано рекомендуемый рецепт.

Как видно из таблицы 1, массовая доля компонентов в рецептуре крема указана в определенном диапазоне количеств. Объясняется это изменением количества масел и воды в рецептуре. То есть по мере увеличения количества масла в рецепте количество воды уменьшается обратно пропорционально ему. И наоборот, по мере увеличения количества воды количество масла уменьшается. Это приводит к изменению свойств эмульсии. Чтобы этого не произошло, также изменяется количество компонентов в рецепте.

Таблица 1.

Рецептура увлажняющего крема на основе масел виноградных и персиковых косточек

Ингредиенты	%
Дистиллированная вода	61,3-81,3
Масло персиковых косточек	5,0-15,0
Масло виноградной косточки	5,0-15,0
Эмульгатор	3,0-5,0
СО ₂ экстракт алое вера	0,2-0,25
Экстракт зелёного чая	0,2-0,25
Эфирное масло	0,1-0,2
Консервант	1,0-2,0
Бетаин	1,0-2,0
Итого	100 %

Чтобы получить крем наивысшего качества на основе этого рецепта и определить оптимальное количество масел в рецепте, кремы были приготовлены в лаборатории. Затем были проанализированы их физико-химические свойства.

Определяется более 10 показателей безопасности и качества увлажняющих кремов. Эти показатели включают индекс безопасности крема для кожи человека, физико-химический, микробиологический, органолептический и другие. Таблица 1 направлена на определение только органолептических свойств

крема с учетом наличия в литературе данных о безопасности, микробиологических свойствах компонентов предлагаемой рецептуры крема на коже человека. Для этого в лаборатории на гомогенизаторе готовили кремные эмульсии разной жирности. Затем определяли стабильность, цвет, вязкость и текстуру эмульсии, и полученные результаты оценивали по 10-балльной шкале. На рис. 1 показано влияние количества бобового масла в креме на его органолептические и качественные параметры.

Рисунок 1. Влияние количества фасолевого масла в креме на его органолептические и качественные показатели

Как видно из рисунка 1, по мере увеличения количества масла в креме увеличивались его качественные показатели. Все показатели существенно изменились, особенно при увеличении содержания масла с 10% до 20%. Последующее увеличение содержания масла не оказало значительного влияния на стабильность, цвет, вязкость и внешний вид эмульсии. Только положительно повлиял на текстуру эмульсии.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что масло ядра косточек винограда и персика может быть использовано для разработки высокого качественного увлажняющего крема. Добавление 20 процентов косточковых масел в состав увлажняющего крема позволяет получить более качественный продукт в соответствии со стандартами. Это исследование дает новое направление для использования масла винограда и персика в косметической промышленности.

Список литературы:

1. Рузibaев А.Т., Ходжаев С.Ф., Арипов М.М. Исследование физико-химические показатели бахчевых культур, выращенные в Узбекистане и их масел // Universum: Технические науки. - 2017. - № 7 (40).
2. Хакимова З.А., Усманова Ф.К., Рузibaев А.Т. Изучение физико-химических свойств масел из косточек абрикоса и персика местного происхождения и использование их в рецептуре косметических кремов // Universum: технические науки. 2020. №8-2 (77).
3. Bail S., Stuebiger G., Unterweger H., & Buchbauer G.: Characterisation of various grape seed oils by volatile compounds, triacylglycerol composition, total phenols. Food Chemistry. -2008, 108. 1122-1132..
4. Chanchal D., & Swarnlata S. Novel approaches in herbal cosmetics. // Journal of Cosmetic Dermatology, - 2008. - №7(2), p. 89–95.
5. Evangelos S. Lazos. Composition and oil characteristics of apricot, peach and cherry kernel // Grasas y Aceites. 1991, Vol. 42. Fase. 2 127-131
6. Lodén M. The clinical benefit of moisturizers. J Eur Acad Dermatol Venereol. 2005;19(6):672–688, quiz 686–687.
7. L. Gilbert, G. Savary, M. Grisel, C. Picard, Predicting Sensory Texture Properties of Cosmetic Emulsions by Physical Measurements, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 124 (2013) 21-31
8. M. Lukic, I. Jaksic, V. Krstonosic, N. Cekic, S. Savic, A Combined Approach in Characterization of an Effective w/o Hand Cream: the Influence of Emollient on Textural, Sensorial and in Vivo Skin Performance, International Journal of Cosmetic Science 34 (2012) 140-149
9. Michalak M., Glinka R. Plant oils in cosmetology and dermatology // Pol J Cosmetol, - 2018, - № 21(1). p. 2-9.
10. Wu, H., Shi, J., Xue, S., Kakuda, Y., Wang, D., Jiang, Y., Subramanian, J. Essential oil extracted from peach (*Prunus persica*) kernel and its physicochemical and antioxidant properties // LWT - Food Science and Technology, - 2011. - №44(10), p. 2032–2039.

**РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕДУКТОРНОЙ СМАЗКИ****Хамидов Босит Набиевич**

д-р техн. наук, профессор,
зав. лабораторией «Нефтехимия»,
Института общей и неорганической химии Академии наук РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

Ганиева Сайера Хуришитовна

ст. науч. сотр. лаборатории «Нефтехимия»
Института общей и неорганической химии Академии наук РУз,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: sayyora7420@gmail.com

Игамкулова Наргиса Абдувалиевна

канд. хим. наук, доцент
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: n.abduvaliyevna@gmail.com

Фарходов Суннатулло Шухрат угли

магистр
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

Юлдошов Фазлиддин Алишер угли

магистр
Ташкентского химико-технологического института,
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khimiyanefiti@mail.ru

**DEVELOPMENT AND STUDY OF ANTI-CORROSION PROPERTIES
OF A MODIFIED GEAR LUBRICANT****Bosit Khamidov**

Professor, Doctor of Technical Sciences,
Head of "Petrochemistry" laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Sayera Ganieva

Senior Researcher, "Petrochemistry" laboratory
Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Nargiza Igamkulova

Candidate of chemical Sciences, associate Professor
of the Tashkent Institute of Chemical Technology
Uzbekistan, Tashkent

Sunnatullo Farkhodov

Master
of the Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent

Fazliddin Yuldoshov

*Master
of the Tashkent Chemical-Technological Institute
Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

В статье приводятся результаты проведенных исследований по получению модифицированной редукторной смазки с улучшенными физико-химическими характеристиками и сравнительные лабораторные испытания противокоррозионных свойств в сравнении с используемыми.

Определили, что после нанесения на электрод всех исследуемых редукторных смазок потенциал коррозии сдвигается в сторону положительных потенциалов и обеспечивает защитную эффективность стальных поверхностей ~ 40–55%, по сравнению с незащищенной сталью. Наиболее сильно облагораживает потенциал коррозии разработанная модифицированная редукторная смазка ($\Delta E = 0,162$ В).

ABSTRACT

The article presents the results of studies on obtaining a modified gear lubricant with improved physical and chemical characteristics and comparative laboratory tests of anticorrosive properties in comparison with the ones that are used now.

It was determined that after applying all the studied gear lubricants to the electrode, the corrosion potential shifts towards positive potentials and provides a protective efficiency of steel surfaces ~ 40–55%, in comparison with unprotected steel. The developed modified gear lubricant ($\Delta E = 0.162$ V) improves the corrosion potential most strongly.

Ключевые слова: модифицированная редукторная смазка, гудрон, депарафинизированное масло, противокоррозионные свойства, электро-химический метод, потенциал коррозии

Keywords: modified gear lubricant, tar, dewaxed oil, anti-corrosion properties, electro-chemical method, corrosion potential

В настоящее время, в условиях мирового кризиса и усиления конкуренции на мировом рынке, связанное все более возрастающим дефицитом нефтепродуктов, усиливается роль их экономического использования, создания безотходных эффективных технологий направленное на повышение работоспособности, увеличения периодичности смены смазочных материалов за счет улучшения их функциональных характеристик (антиокислительные, противоизносные и антифрикционные свойства). В этой связи рациональное использование нефтяных горючесмазочных материалов (ГСМ), улучшение качества и расширение их ассортимента являются одним из основных задач современной нефтеперерабатывающей промышленности и считаются весьма актуальными [1].

Проведен анализ патентно-лицензионной и научно-технической литературы по пластическим смазкам, определения возможности их осернения и путей его осуществления. При этом выявлено, что серосодержащие соединения сульфиды и дисульфиды, широко известны как присадки, улучшающие смазочные свойства нефтяных масел. Многие из них выпускаются в промышленном масштабе и используются в различных смазочных композициях в странах СНГ. Обычно их получают осернением высших олефиновых углеводородов элементной серой. Осернение осуществляют при получении компонентов для рельсовых и редукторных смазок.

Задачей данного исследования является разработка и реализация методов синтеза композиций модифицированной редукторной смазки на основе местного сырья. Проведение сравнительных лабораторных испытаний полученных ряда различных композиций смазок в сравнении с используемыми и исследование их физико-химических свойств.

Разработка эффективной технологии получения смазочных материалов с использованием новых антиокислительных и противозадирных присадок, которая направлена на рациональное использование вторичных ресурсов и отходов производства в различных сферах экономики, особенно это важно в условиях развивающегося мирового кризиса и необходимости решения экологических проблем.

При выборе различных рецептур – составов модифицированной редукторной смазки для сельскохозяйственной технике учитывалось то, что введение в смазку для узлов трения, работающих при больших скоростях и нагрузках, различных химически-активных присадок, повышают ее противоизносные и противозадирные свойства. Основным назначением таких присадок является предотвращение заедания и снижение прогрессирующего износа поверхностей трения. Наиболее распространены сера-, хлор-, фосфорсодержащие и многофункциональные противоизносные и противозадирные присадки. Под действием высоких контактных давлений и температур они образуют на поверхности трения органические соединения металлов с серой, хлором и фосфором, которые резко замедляют процессы истирания и схватывания поверхностей трения. Значение противоизносных присадок для увеличения долговечности зубчатых передач было подтверждено практикой эксплуатации в течение многих лет как в нашей стране, так и за рубежом. Обычно в качестве противоизносных и антиокислительных присадок используют металлоорганические соединения на основе фосфатов цинка, в нашем случае наиболее приемлемым был выбор присадки ЦД-7, представляющий соединение в виде дитиофосфата цинка и заменяет известную присадку ДФ-11 и содержит удвоенное количество

цинка, со способностью сорбироваться на поверхности металла с образованием адсорбционных слоев и тем самым снижать коэффициент трения; образовывать при высоких температурах или нагрузках химически активные соединения, вступающие во взаимодействие с металлом с образованием хемосорбированных слоев, и тем самым снижать износ и повышать нагрузку заедания; взаимодействовать с продуктами окисления, образующимися в отработанных маслах в процессе эксплуатации. Основная цель проведенных исследований в работах – разработка основ энергосберегающей, экологически чистой технологии приготовления редукторной смазки с присадками, обладающая заданными эксплуатационными свойствами.

Следует особо отметить, что общим для всех транспортных редукторов является наличие больших удельных давлений в точках контакта зубьев при высоких скоростях скольжения и температурах. Смазки, применяемые в этом узле трения, должны обладать большой прочностью масляной пленки, хорошими противоизносными свойствами.

В соответствии СТУ 38 УССР 201232 (СТП-Л, СТП-З) применяются редукторные смазки для зубчатых передач тяговых редукторов тепловозов и сельскохозяйственной техники: СТП-Л - летняя работоспособна при температуре $-5 + 50^{\circ}\text{C}$, а зимняя СТП-З - работоспособна при температуре $-50 + 50^{\circ}\text{C}$. Они изготавливаются из нефтяных масел, загущенные октолом и масляным гудроном; содержат противоизносные присадки [2].

Сотрудниками лаборатории «Нефтехимия» ИОНХ АН РУз, были составлены рецепты различных вариантов модифицированной редукторной смазки, с учетом возможности применения местных сырьевых ресурсов, для чего выбрали следующие компоненты:

Композиция №1: гудрон; камид; депарафинизированное масло (услов. вязкость при 100°C - 2,95 усл.град.); присадка ЦД-7.

Композиция № 2: гудрон; камид; сера; графит; депарафинизированное масло (услов. вязкость при 100°C - 2,95 усл.град.).

Были определены физико-химические характеристики полученных композиций: условная вязкость при 100°C и температура застывания.

Композиция №1: условная вязкость при 100°C равна 11,79 усл.град. и температура застывания - (-8°C).

Композиция №2: условная вязкость при 100°C равна 7,56 усл.град. и температура застывания - (-9°C).

Полученные результаты свидетельствуют о получении модифицированной редукторной смазки с

улучшенными физико-химическими характеристиками, особенно по температуре застывания и условной вязкости, чем у нигрола, который, в настоящее время используется в сельскохозяйственной технике.

Работа выполняется с целью успешного внедрения результатов проведенных исследований по получению различных смазочных материалов на Ферганском НПЗ. Для этого нами на основе разработки оптимальных вариантов компонентных составов модифицированных редукторных смазок составлены временный технологический регламент и временные технические условия, которые разрабатывались на основе технологии получения различных смазочных материалов с использованием антиокислительных присадок полученных на основе остаточных продуктов нефтепереработки. Технологические схемы разрабатывались с учетом привязки к существующему оборудованию на Ферганском НПЗ.

Разработаны технические условия с учетом требований заказчика и зарубежных научно-технических разработок, на основе которых получены опытные партии. На основе проведения научно-технического анализа полученных результатов проведено техническое совещание со специалистами Ферганского НПЗ с целью реализации технологии выпуска новых продуктов и расширения ассортимента.

При разработке технологического регламента, на получение новых составов модифицированной редукторной смазки, учитывались технологические возможности Ферганского НПЗ. При этом с целью расширения ассортимента выпускаемой продукции предусматривалось технические возможности Алты-Арыкского топливного производства Ферганского НПЗ. Проведен анализ существующих технологий и технологических схем, составлены новые технологические схемы получения смазочных материалов с привязкой к существующим схемам Ферганского НПЗ.

Одним из организационно-технических мероприятий является определение наличия исходных сырьевых ресурсов для получения различных смазочных материалов, таких как редукторных. Составлены материальные балансы которые приведены в технологических регламентах.

По требованиям потребителя нового состава модифицированной редукторной смазки по физико-химическим характеристикам новый состав редукторной смазки для смазывания зубчатых передач тяговых редукторов сельскохозяйственной техники должны соответствовать ОСп ТУ 32 ЦТ 551 приведенной в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические показатели редукторной смазки ОСп по ТУ 32 ЦТ 551

Наименование показателей	Редукторная смазка ОСп		Метод испытания
	марки Л	марки З	
Внешний вид	Однородная маслянистая жидкость от темно-коричневого до черного цвета		
Зольность, %, не более	3,0	3,0	ГОСТ 1461
Массовая доля серы, %, в пределах	1,3-1,7	1,3-1,7	ГОСТ 1437-75
Коррозионное воздействие на металл	Выдерживает		ГОСТ 9.080
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	ГОСТ 2477
Массовая доля механических примесей, %	0,1	0,1	ГОСТ 6479
Массовая доля свободной щелочи в пересчете на NaOH, %, не более	0,3	0,3	ГОСТ 6707
Условная вязкость при 100°C, условных градусов	7 ÷ 12	3 ÷ 7	ГОСТ 33

С увеличением числа оборотов, мощности двигателей и степени сжатия повышаются требования, предъявляемые к смазочным маслам. Последние должны обладать стабильностью против воздействия температуры и кислорода воздуха, минимальный нагаро-, лако- и осадкообразованием. Они должны также иметь низкую температуру застывания, хорошие прокачиваемость и пусковые свойства при низких температурах, пологие температурные кривые вязкости, высокие смазывающие свойства и прочность масляной пленки. Кроме того, смазочные масла не должны вызывать коррозию деталей двигателей и должны обладать моющими и диспергирующими свойствами [5].

Как известно из анализа состояния вопроса, дисперсионная среда и дисперсная фаза оказывают существенное влияние на защитные свойства смазок. Так в зависимости от природы используемых масел и загустителей защитные, антикоррозионные свойства смазок могут быть выше или ниже, что является очень важным фактором для смазок, используемых в сельскохозяйственной технике.

Условия хранения и эксплуатации машин в сельскохозяйственном производстве можно считать жесткими [3], так как техника подвержена перепадам температур, образованию конденсатов воды в узлах трения, а соответственно интенсификации процессов коррозии.

Процесс коррозии, сам по себе, протекает по электрохимическому механизму, для которого характерна возможность локализации на определенных участках поверхности двух одновременно протекающих электродных процессов: 1) анодного – образования гидратированных ионов металла в электролите и появления некомпенсированных электронов на анодных участках:

2) катодного — ассимиляции электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (Д-деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках.

Основным реагентом процесса коррозии является вода. Вода – участник анодной ионизации металла. В нейтральных и щелочных средах, обычных для атмосферной коррозии, в соответствии с механизмом Бокриса на железе и стали протекает следующий анодный процесс:

Катодные процессы также протекают с участием воды. При атмосферной коррозии возможно протекание реакций с водородной и кислородной деполяризацией, причем кислородная деполяризация более термодинамически вероятна, чем водородная. Для нее характерны следующие реакции в нейтральной и щелочной среде:

В кислой среде восстановление растворенного кислорода протекает по уравнению:

Суммарные процессы (5) и (6) являются многостадийными. Их кинетика и механизм зависят от скорости доставки кислорода к катоду и природы самого катода. Растворенный кислород является таким же обязательным участником процесса коррозии, как и вода. Логично для изучения электрохимических процессов использовать современные электрохимические методы. В нашей работе для

определения противокоррозионных свойств пластичных смазок был использован электро-химический метод поляризационных кривых [3].

Электрохимические исследования проводили в 0,5 М растворе NaCl. В такой, достаточно агрессивной среде, проводят ускоренные коррозионные испытания по ГОСТ 9.042-75. На катодной поляризационной кривой наблюдается линейный тафелевский

участок с наклоном $\text{tg} \alpha_k \sim 140 \text{ мВ}$, переходящий в область предельного катодного тока с $i_{\text{пред}} \sim 0,040 \text{ А/м}^2$. Стационарный потенциал коррозии стали без покрытия составляет $-0,457 \text{ В}$, плотность тока коррозии, рассчитанная посредством экстраполяции линейных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии, в фоновом растворе ($i_{\text{кор}}$) – $0,0316 \text{ А/м}^2$ (приводится в таблице 2).

Таблица 2.

Результаты электрохимических измерений на стали, покрытой пленками исследуемых смазок, в 0,5М NaCl при комнатной температуре

№	Природа защитного покрытия	$-E_{\text{кор.}}$ В	$\text{tg} b_k$ В	$\text{Tg} b_a$ В	$i_{\text{кор}}$ А/м ²	$K, \cdot 10^{-3}$ г/м ² · ч	Z, %
1	Отсутствует	-0,457	0,070	0,053	0,0316	0,0329	-
2	Литол -24	-0,320	0,133	0,054	0,0162	0,0168	49
3	Нигрол	-0,341	0,125	0,048	0,0162	0,0168	49
4	Модифицированная редуторная смазка	-0,295	0,125	0,053	0,0138	0,0144	56

На анодной поляризационной кривой также имеется линейный тафелевский участок с наклоном $\approx 53 \text{ мВ}$, близким к значению $2,3 \text{ RT/F}$ (где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея), что характерно для анодной ионизации железа в хлоридных слабых средах в отсутствие пассивации (переход поверхности металла в неактивное, пассивное состояние, связанное с образованием тонких поверхностных слоёв соединений, препятствующих коррозии).

После нанесения на электрод всех исследуемых редуторных смазок потенциал коррозии сдвигается в сторону положительных потенциалов, по сравнению с незащищенной сталью. Наиболее сильно облагораживает потенциал коррозии модифицированной редуторной смазки ($\Delta E = 0,162 \text{ В}$).

Величины Тафелевских наклонов анодных поляризационных кривых в присутствии пластичных смазок близки между собой и к полученным для стального электрода без покрытия. Это позволяет предположить, в первом приближении, что механизм анодной ионизации железа в присутствии пластичных смазок не изменяется, иной становится только кинетика процесса [4]. Величины Тафелевских наклонов катодных поляризационных кривых близки между

собой, но отличаются от полученных для стального электрода без покрытия. Скорость катодной реакции также возрастает в присутствии всех исследуемых редуторных смазок. Возможно изменение механизма катодного восстановления [3,6]. В соответствии с полученными результатами все исследуемые редуторные смазки тормозят анодное растворение железа, но при этом наблюдается некоторое облегчение катодного процесса, возможно обусловленное лучшим растворением O_2 в масле, чем в воде. Следовательно, исследуемые редуторные смазки можно отнести к ингибиторам коррозии смешанного типа. Все исследуемые редуторные смазки обеспечивают защитную эффективность стальных поверхностей $\sim 40 - 55 \%$. Модифицированная редуторная смазка имеют более высокую защитную эффективность (таблица), чем у Литола. В целом можно утверждать, что разработанная экспериментальная редуторная смазка имеет защитную эффективность близкую к товарным продуктам «Нигрол» и «Литол-24». Защитные свойства составов обеспечиваются как за счет действия среды, так и за счет эффектов от действия антиокислительных и антикоррозионных присадок присутствующих в составе смазки.

Список литературы:

1. Хамидов Б.Н., Сайдахмедов Ш.М., Убайдуллаев Б.Х., Жиянбаев С.В. Основные направления производства смазочных материалов с использованием местных сырьевых ресурсов // Узбекский журнал нефти и газа. - 2015. - спец.выпуск. - С. 166-173.
2. Иванов Г.Н. Инструкция по применению смазочных материалов на локомотивах и МВПС.–Т.: НТ-34 ГАЖК «Узбекистон темир йуллари», 2013. -С.111-112.
3. Остриков В.В., Шихалев И.Н., Попов С.Ю. Оценка защитных свойств пластичных смазок на основе отработанных масел // Научная мысль. -2015. № 3. - С. 22-27.
4. Селиванов А.И. Основы теории старения машин. –М.: Машиностроение, 1970. - 408 с.
5. Аллиев В.А. Техническая эксплуатация машино-тракторного парка. М.: Агропромиздат, 1991. -367 с.
6. Серегина И.Е. Эффективность действия и принципы подбора ингибиторов коррозии к пластичным смазкам: дис. ...канд.техн.наук. –М., 1992. - 143 с.

DOI - 10.32743/UniTech.2021.91.10.12471

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОРМОВОГО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА
ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ****Шаймарданова Мохичехра Алмардановна***базовый докторант
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Меликулова Гавхар Эшбоевна***докторант
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Хужамбердиев Шерзод Мусурманович***ст. преподаватель,
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент***Мирзакулов Холтура Чориевич***профессор
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru***TECHNOLOGY FOR OBTAINING FEED MONOCALCIUM PHOSPHATE
FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZILKUM****Mokhichehra Shaimardanova***Basic doctoral student
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Gavkhar Melikulova***Doctoral student,
Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Sherzod Khuzhamberdiev***Old. teacher
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***Holtura Mirzakulov***Professor
Tashkent Chemical-Technological Institute
Republic of Uzbekistan, Tashkent***АННОТАЦИЯ**

Приведены результаты исследований по получению обесфторенного монокальцийфосфата на основе обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов и известняка. Приведены данные по составу обесфторенных, обессульфаченных и упаренных растворов экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Показано, что независимо от исходной концентрации кислоты (17-60% P_2O_5) монокальцийфосфат содержит не менее 53,26% P_2O_5 общ. и 27,55% CaO. С повышением концентрации исходной фосфорной кислоты с 17% до 50-60% P_2O_5 содержание фтора снижается с 1,02% до 0,165%.

ABSTRACT

The results of studies on the production of defluorinated monocalcium phosphate based on defluorinated and desulfurized extraction phosphoric acid obtained from phosphorites of the Central Kyzylkum and limestone are presented.

Data on the composition of defluorinated, desulfurized and one stripped off solutions of extraction phosphoric acid obtained from phosphorites of Central Kyzylkum are presented. It has been shown that, regardless of the initial acid concentration (17-60% P_2O_5), monocalcium phosphate contains at least 53.26% $P_2O_{5\text{total}}$ and 27.55% CaO. With an increase in the concentration of the initial phosphoric acid from 17% to 50-60% P_2O_5 , the fluorine content decreases from 1.02% to 0.165%.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, выпарка, известняк, сушка, обесфторенный монокальцийфосфат.

Keywords: extraction phosphoric acid, residue, limestone, drying, defluorinated monocalcium phosphate.

Введение. Нормальная жизнедеятельность животных и птицы, их рост, развитие и продуктивность обуславливаются полноценными кормовыми рационами, сбалансированными как по энергетической и протеиновой составляющим, так и по минеральному составу [7, 8]. Фосфор занимает особое место среди химических элементов. Он входит в состав многих минералов, прежде всего, фосфатов кальция [6]. Мировое потребление кормовых фосфатов кальция превысило шесть миллионов тонн в год и продолжает ежегодно увеличиваться [10].

Об актуальности проблемы производства кормовых фосфатов аммония, кальция, кальция-аммония для рыбной отрасли взамен аммофосу указывает и Постановление Президента Республики Узбекистан № ПП - 4005 от 6 ноября 2018 г. «О дополнительных мерах по дальнейшему развитию рыбоводческой отрасли» [13].

Наиболее широкое применение в животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве находят монофосфаты аммония и кальция. Они содержат три основных, важных элемента, необходимых для питания растений – азот, кальций и фосфор в водорастворимой форме.

Недостаток фосфора в рационах животных, птиц, рыбы ухудшает их общее состояние, аппетит и вызывает костные заболевания (рахит, остеомалация). При хроническом недостатке фосфора наблюдается нарушение обмена веществ, при этом снижается продуктивность, их плодовитость, увеличивается яловость. Фосфорное голодание обычно завершается снижением способности организма усваивать корм, деминерализацией [5].

Мировое потребление неорганических кормовых фосфатов в 2014 году составило 9 млн. тонн. Ожидается, что спрос вырастет до 12 млн. тонн к 2030 году. Мировое потребление кормовых фосфатов кальция составляет более шести миллионов тонн в год и продолжает ежегодно увеличиваться. Потребность Узбекистана в кормовых добавках превышает 70 тыс. тонн в год и также продолжает повышаться.

Среднегодовой рост потребления кормовых фосфатов в мире составляет 6%, что примерно в 2,5 раза выше, чем для фосфорсодержащих удобрений. Больше всего кормовых фосфатов потребляет Американский континент – 50%, Азия – 18%, 21% при-

ходится на Западную Европу и только 9% на Центральную и Восточную Европу. Самый большой среднегодовой рост потребления кормовых фосфатов наблюдается в Латинской Америке (Бразилия +14%) и Азии (Китай +10%). Ожидается рост потребления кормовых фосфатов и в Центральной Азии. Здесь следует отметить, что крупнейший производитель кормовых фосфатов в Азии компания Lomon (Китай), имеющая развернутый ассортимент продукции и выпускающая до 600 тыс. тонн в год кормовых фосфатов кальция полностью ориентирована на внутренний рынок. Практически полностью реализуют свою продукцию на внутреннем рынке и бразильские производители кормовых фосфатов [11].

Основным драйвером роста рынка кормовых фосфатов является рост производства комбикормов для продуктивных животных, птиц, рыбы.

В настоящее время экономически более целесообразным представляется получение ортофосфатов аммония, кальция, кальция аммония кормовой квалификации из экстракционной фосфорной кислоты. Это же тенденция неизбежна для Узбекистана, тем более, что у нас в Республике термическая фосфорная кислота не производится.

Экстракционная фосфорная кислота из фосфоритов Центральных Кызылкумов отличается высоким содержанием полуторных окислов, фтора, сульфатов и магния. Особенно негативную роль играют примеси фтора. Аммофос содержит до 10-12% различных примесей, из которых до 4% составляет фтор. Поэтому результаты, полученные во всех вышеперечисленных работах, нельзя автоматически перенести на процессы очистки экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов.

В связи с этим наши исследования были направлены на получение обесфторенного монокальцийфосфата из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов, которая сильно загрязнена полуторными окислами и фтором [2, 9].

Методы исследования. Исследования по получению обесфторенного монокальцийфосфата проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой и установленном в термостат. Экстракционную фосфорную кислоту предварительно очищали от сульфатов и фтора, используя фосконцентрат и соли натрия – карбонат и метасиликат

[1, 3, 4, 12, 14]. Очищенная кислота имела состав (масс. %): P_2O_5 -17,02; SO_4 -0,23; CaO -1,58; MgO -0,49; Fe_2O_3 -0,25; Al_2O_3 -0,38; F-0,30. В качестве кальций-содержащего сырья использовали природный известняк Кутарминского месторождения, содержащий (масс. %): CaO -54,88; MgO -0,47; SiO_2 -0,49; Fe_2O_3 -0,10; Al_2O_3 -0,21; ппп-43,76.

Результаты и обсуждение. Концентрированные фосфорные кислоты с содержанием 25-60% P_2O_5 получены путем выпарки обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты. Составы упаренных кислот представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав упаренных фосфорных кислот из фосфоритов Центральных Кызылкумов

№	Химический состав, масс. %						
	P_2O_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_4^{2-}	F
1	17	1,58	0,49	0,25	0,38	0,23	0,30
2	25	2,33	0,72	0,37	0,56	0,34	0,24
3	35	3,25	1,01	0,52	0,78	0,48	0,22
4	40	3,72	1,44	0,60	0,91	0,55	0,19
5	45	4,19	1,62	0,67	1,01	0,61	0,18
6	50	4,64	1,80	0,73	1,08	0,66	0,17
7	55	5,09	1,98	0,78	1,14	0,70	0,16
8	60	5,54	1,15	0,85	1,24	0,76	0,15

Из таблицы видно, что с повышением содержания P_2O_5 в упаренных кислотах пропорционально увеличиваются содержания и других компонентов.

Так, содержание оксида кальция повышается с 1,58% до 5,54% при содержании 60% P_2O_5 , магния с 0,49% до 1,15%, оксида железа с 0,25% до 0,85%, оксида алюминия с 0,38% до 1,24%, сульфат ионов с 0,23% до 0,76%. Содержание фтора снижается с 0,30% до 0,15%.

Для разложения известняка использовали обесфторенные, обессульфаченные и упаренные до содержания 50-60% P_2O_5 кислоты. Исследовано влияние концентрации и нормы фосфорной кислоты на химический состав пульпы и обесфторенного монокальцийфосфата.

Влияние нормы фосфорной кислоты с концентрацией 50-60% P_2O_5 на состав пульп монокальцийфосфата приведено в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние нормы и концентрации фосфорной кислоты на химический состав монокальцийфосфата

№	Норма кис- лоты, %	Химический состав, масс. %							
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	F	H ₂ O
Концентрация фосфорной кислоты 50% Р ₂ О ₅									
1	95	42,31	22,77	1,31	0,94	1,39	0,69	0,140	18,14
2	100	43,01	22,25	1,32	0,95	1,40	0,70	0,146	18,65
3	105	43,29	21,61	1,23	0,96	1,42	0,71	0,153	19,47
4	110	43,56	20,97	1,34	0,97	1,43	0,72	0,160	20,25
Концентрация фосфорной кислоты 55% Р ₂ О ₅									
5	95	46,54	24,50	1,55	1,03	1,53	0,76	0,132	11,09
6	100	47,31	24,47	1,56	1,05	1,54	0,77	0,138	11,56
7	105	47,62	23,77	1,57	1,06	1,56	0,78	0,145	12,48
8	110	47,92	23,07	1,59	1,07	1,57	0,79	0,152	13,25
Концентрация фосфорной кислоты 60% Р ₂ О ₅									
9	95	50,77	27,32	1,80	1,13	1,67	0,83	0,123	4,86
10	100	51,61	26,70	1,81	1,14	1,68	0,84	0,129	5,23
11	105	51,95	25,93	1,82	1,15	1,70	0,85	0,135	5,98
12	110	52,27	25,16	1,84	1,16	1,72	0,86	0,141	6,31

С повышением нормы кислоты с 95% до 110% незначительно повышаются содержания P_2O_5 и CaO , содержания примесных компонентов повышаются на десятые доли процента, независимо от концентрации фосфорной кислоты. При концентрации кислоты 50% P_2O_5 содержание P_2O_5 повышается с 42,31%

при норме 95% до 43,56% при норме 110% на образование монокальцийфосфата. После сушки содержание P_2O_5 в монокальцийфосфате изменяется с 52,65% до 55,26% (табл. 3). При этом содержание CaO составляет 26,55-28,33%, фтора 0,127-0,20%.

Таблица 3.

Влияние нормы и концентрации кислоты на химический состав монокальцийфосфата после сушки

№	Норма кис- лоты, %	Химический состав, масс. %						
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	F
Концентрация фосфорной кислоты 50% P ₂ O ₅								
1	95	52,65	28,33	3,17	1,17	1,72	0,85	0,174
2	100	53,19	27,52	3,15	1,18	1,73	0,86	0,179
3	105	54,17	27,04	3,18	1,20	1,78	0,89	0,190
4	110	55,14	26,55	3,22	1,23	1,81	0,91	0,20
Концентрация фосфорной кислоты 55% P ₂ O ₅								
5	95	52,73	28,09	3,17	1,17	1,73	0,86	0,150
6	100	53,26	27,55	3,16	1,18	1,74	0,87	0,154
7	105	54,18	27,05	3,16	1,20	1,77	0,89	0,164
8	110	55,21	26,58	3,21	1,23	1,81	0,91	0,173
Концентрация фосфорной кислоты 60% P ₂ O ₅								
9	95	52,81	27,95	3,18	1,18	1,73	0,86	0,127
10	100	53,33	27,58	3,16	1,18	1,74	0,87	0,132
11	105	54,24	27,07	3,18	1,20	1,77	0,89	0,140
12	110	55,26	26,59	3,22	1,22	1,81	0,90	0,148

Повышение концентрации фосфорной кислоты способствует снижению содержания фтора в готовом продукте.

На основе полученных результатов разработаны технологическая схема и составлен материальный

баланс получения кормового монокальцийфосфата из обесфторенной, обессульфаченной и глубоко упаренной экстракционной фосфорной кислоты.

На рисунке 1 приведена технологическая схема получения кормового монокальцийфосфата.

1 – выпарной аппарат; 2 – абсорбер; 3 – бункер; 4 – шнековый-смеситель; 5 – сушильный барабан; 6 – охлаждающий барабан; 7 – классификатор; 8 – дробилка.

Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема получения монокальцийфосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты

Выпарной аппарат подают обесфторенную и обессульфаченную ЭФК и выпаривают до содержания P_2O_5 50-60%. Упаренную кислоту дозируют вместе с известняком в шнековый смеситель, образующуюся массу подают в сушильный аппарат одновременно с ретуром, далее продукция охлаждается в охлаждающем барабане, классифицируется, крупные фракции

измельчаются в дробилке и возвращаются на классификацию. Готовая продукция поступает на склад.

На рисунке 2 приведена схема материальных потоков и материальный баланс получения кормового монокальцийфосфата из обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты.

Рисунок 2. Материальный баланс получения кормового монокальцийфосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты

Для получения монокальцийфосфата, отвечающего ГОСТ 23999-80, первый сорт необходимо 2848 кг обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты или 968 кг упаренной экстракционной фосфорной кислотой разлагать 350 кг известняка, на сушку подавать 1161 кг влажного монокальцийфосфата и 300 кг ретура (МКФ:ретур=1:0,3). В результате, после сушки, образуется 1000 кг кормового монокальцийфосфата.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения монокальцийфосфата на основе обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты

из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Монокальцийфосфат независимо от исходной концентрации кислоты содержит 52,65-55,26% P_2O_5 , 26,55-28,33% CaO . Содержание фтора составляет 0,127-0,20%. Чем выше концентрация исходной фосфорной кислоты, тем ниже содержание фтора в монокальцийфосфате. Полученные образцы кормового монокальцийфосфата соответствуют требованиям к кормовым фосфатам ГОСТ – 23999-80. Разработаны принципиальная технологическая схема и составлен материальный баланс получения кормового монокальцийфосфата из обесфторенной, обессульфаченной и упаренной экстракционной фосфорной кислоты.

Список литературы:

1. Khodjamkulov S.Z., Khujamberdiev Sh.M., Melikulova G.E., Mirzakulov Kh.Ch., Shaymardanova M.A. Separation of phases formed during the process of desfluorization of extraction phosphoric acid with sodium phosphates // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology // Vol. 7, Issue 10, October 2020 [ISSN: 2350-0328]. pp. 15192-15196.
2. Tsh 6.6-21:2013. Кислота ортофосфорная экстракционная. Технические условия. Ташкент, 2015. 5 с.
3. Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Хужамкулов С.З., Усманов И.И. Исследование процесса обессульфачивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химическая промышленность» - Санкт-Петербург, Россия. 2017. № 5. - С. 18-25.
4. Арифджанова К.С., Хужамкулов С.З., Нормуродов Б.А., Шамаев Б.Э., Мирзакулов Х.Ч. Обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов необогащенным фосфатным сырьем // Журнал «Химическая технология. Контроль и управления» - Ташкент, 2016. № 4. - С. 27-33.
5. Вандышева А.А. Ресурсосберегающие технологии в производстве обесфторенного кормового фосфата // Молодой ученый. – 2015. - № 23.1 (103.1). - С. 16-19.
6. Дегтярёв В. Эффективность монокальцийфосфата при кормлении животных. // Молочное и мясное скотоводство. 2003. 2. - С. 7-10.
7. Кальницкий Б.Д. Минеральные вещества в кормлении животных. Л.: Агропромиздат, 1985.
8. Кармышов В.Ф., Соболев Б.П., Носов В.Н. Производства и применение кормовых фосфатов. М.: Химия, 1987.
9. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново, 2007. 304 с.
10. Литусова Н.М. Технология получения кормовых фосфатов кальция в гранулированном виде на основе мела и экстракционной фосфорной кислоты. Дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2004. 136 с.
11. Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И., Исаков А.Ф. Исследование процесса получения кормового дикальцийфосфата из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2018. № 6(51).
12. Патент № IAP 05054 (UZ). C05B3/00. Способ получения кормового преципитата. Х.Ч. Мирзакулов, И.И. Усманов, Б.Б. Садыков, Н.В. Волынскова, Г.Э. Меликулова, Ш.И. Умаров. Оpubл. 2015. Бюл. № 7.
13. Постановление Президента Республики Узбекистан № ПП-4005 от 6 ноября 2018 года «О дополнительных мерах по дальнейшему развитию рыбноводческой отрасли».
14. Ходжамкулов С.З., Мирзакулов Х.Ч., Меликулова Г.Э., Усманов И.И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химия и химическая технология» - Ташкент, 2020. № 2. - С. 37-39.

УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА НАТУРАЛЬНОМ ШЕЛКЕ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИКАТОРА

Шеркулова Наргиза Рустамбековна

преподаватель
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: nserqkulova@gmail.com

Давлатов Расулжон Маматкулович

д-р. техн. наук, доцент
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан

Негматов Саибжан Садыкович

д-р. техн. наук, профессор, академик АНРУз,
заслуженный деятель науки Республики Узбекистан,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

Негматова Малика Насыржановна

магистрант, Ташкентский Химико-технологический институт,
Республика Узбекистан, г. Ташкент

IMPROVING THE CHARACTERISTIC PROPERTIES ON NATURAL SILK IN THE PROCESS OF PROCESSING WITH THE USE OF THE MODIFIER

Nargiza Sherkulova

Teacher Gulistan State University,
Republic of Uzbekistan, Gulistan

Rasuljon Davlatov

Dr. Tech. Sciences, Associate Professor
Gulistan State University,
Republic of Uzbekistan, Gulistan

Saibzhan Negmatov

Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of ANRUz,
Honored Scientist of the Republic of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent

Malika Negmatova

Undergraduate, Tashkent Chemical-Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

В данной работе была применена обработка композициями на основе водорастворимых полимеров и их поличетвертичных солей для улучшения качественных показателей натурального белкового волокна. Показано положительное изменение в структуре модифицированных образцов. И далее, были изучены физико-механические свойства и крашения натурального шелкового волокна при модификации. Исследованы экспериментальные зависимости изменения степени полимеризации немодифицированного белкового и модифицированного белкового волокна в процессе термообработки и при модификации с полимером.

ABSTRACT

In this work, treatment with compositions based on water-soluble polymers and their polyquaternary salts was applied to improve the quality indicators of natural protein fiber. A positive change in the structure of the modified samples is

shown. And further, the physical and mechanical properties and dyeing of natural silk fibers were studied during modification. Experimental dependences of changes in the degree of polymerization of unmodified protein and modified protein fibers during heat treatment and during modification with a polymer have been investigated.

Ключевые слова: модификация, волокна, исходное волокно, шелк, краситель, облагораживание, утяжеление, полимер, физико-механические свойства волокон.

Keywords: modification, fibers, initial fiber, silk, dye, refining, weighting, polymer, physical and mechanical properties of fiber

Введение. В процессе своего развития человечеством было создано либо приспособлено множество материалов для защиты от окружающей среды, для многочисленных хозяйственных нужд, а также просто для украшения самих себя. И один из этих материалов заслуживает особого внимания.

Такое волокно или нить еще называют натуральным шелком, тем самым отличая его от химических волокон или нитей, иногда тоже называемых шелком. Натуральный шелк является биополимером. Коконная нить представляет собой армированную белковую композицию из двух фиброиновых шелковин, соединенных серицином. Серицин в сравнении с фиброином содержит больше кислорода. Его отличает меньшая устойчивость к воздействию физико-химических реагентов. Наряду с отмеченными белками коконная нить содержит также незначительные количества минеральных (1-1,7%), жировосковых веществ (0,5-3,2%) и следы пигментов.

И так, натуральный шелк отличается мягкостью, тониной, легко красится и обладает приятным умеренным блеском, высокой износостойкостью, не пилингуются, хорошо переносят ручную стирку, обладает хорошей теплоизоляцией. Серицин — это ценное белковое вещество, содержание его в шелксырце 25—27%. В настоящее время серицин совершенно не используется, так как он является водорастворимым и вместе с отварочными растворами сбрасывается в сточные воды.

Актуальность работы. Экономия шелкового сырья и улучшение качества тканей из натурального шелка чаще всего достигаются путем их утяжеления. Процесс утяжеления заключается в обработке натурального шелка, полностью освобожденного от серицина, веществами, обеспечивающими увеличение его массы. При этом в зависимости от используемого реагента возможно не только восполнить потерю массы после удаления серициновой составляющей (20-25%), но и получить значительно больший привес (иногда 100%).

Далее нами более детально рассмотрены современные литературы, например, методы утяжеления тканей классическими способами. В основе самого известного способа утяжеления шелка использована его способность поглощать соединения олова, в частности четыреххлористое олово. Причем каждый цикл

(а их может быть несколько) обработки концентрированным раствором SnCl_4 обеспечивает привес приблизительно 10% [1].

Этот способ позволяет получить привес 100% и более, ограничения возникают из-за ухудшения грифа утяжеленной ткани. Этот способ совершенствуется. Поскольку соли олова придают натуральному шелку жесткость, и он теряет блеск, предлагается утяжеленный шелк подвергать дополнительной обработке гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 .

Еще один способ - утяжеление с помощью эпоксидных смол. Эпоксидные соединения впервые были использованы с целью улучшения качества шелка. Ткань с улучшенными показателями несминаемости и изменения линейных размеров (усадки) была получена в результате обработки раствором, содержащим эпоксидный полимер - продукт поликонденсации глицерина и эпихлоргидрина со средней степенью полимеризации 300, соль или гидроксид щелочного металла, способствующие набуханию эпоксидного соединения и шелка, а также обладающие каталитическим действием в реакции присоединения эпоксидных групп к фиброину с последующей сушкой, термообработкой и промывкой. Реакция взаимодействия с фиброином протекает с использованием органического растворителя (гексан, этиловый спирт, четыреххлористый углерод) при каталитическом действии солей (NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.). Использование для утяжеления шелка многофункциональных эпоксидных соединений позволяет улучшить свойства волокон больше, чем при применении моноэпоксидов.

Еще одним методом, который заслуживает внимания, является утяжеление с помощью синтетических смол. Для утяжеления натурального шелка применяют синтетические смолы, которые при кратковременной термообработке способны образовывать эластичную нерастворимую в воде пленку, что позволяет не только получить привес, но и улучшить такие показатели, как разрывная нагрузка ткани, устойчивость ее к окислению и т.д. Утяжеленная ткань приобретает улучшенный внешний вид, наполненность и драпируемость. Утяжеление синтетическими смолами может иметь характер механического утяжеления, в этом случае смола в виде пленки осаждается на нитях, и химического, при котором наступает химическое взаимодействие между волокном и смолой с образованием поперечных связей.

В табл. 1. приведено сравнения свойств шелковых нитей с остальными видами волокон.

Таблица 1.

Сравнительные свойства натуральных волокон

Внешний вид и свойства волокон	Название волокна			
	хлопок	лен	шерсть	шелк
Цвет	белый	светло-серый	белый, черный, рыжий и другие природные цвета	белый
Блеск	матовый	резкий	нерезкий	не очень резкий
Длина	6-52 мм	250-1000 мм	10-250 мм	700-800 мм
Толщина	средняя	тонкое волокно	толстое волокно	очень тонкое волокно
Извитость	слабая	волокно прямое	сильная	волокно прямое
Мягкость	большая	средняя	средняя	большая
Гладкость	волокно пушистое	волокно гладкое	волокно пушистое	волокно гладкое
Прочность	средняя	высокая	ниже, чем у хлопка	высокая
Упругость	малая	большая	большая	средняя

Из вышеперечисленного, можно заключить, что шелк – это высококачественный материал, имеющий как некоторые недостатки, так и определенные достоинства. Отсутствие такой ткани в структуре текстильной промышленности существенно повлияло бы на развитие всей отрасли [2].

Цель работы. Целью данного исследования является изучение новых способов улучшения характеристических свойств на натуральном шелке в процессе переработки с использованием модификатора.

Объектом исследования является натуральный шелк, **предметом же** является модификация текстильных волокнообразующих полимеров с помощью специальных химических составов, путем введения в текстильные полимеры новых реакционно способных функциональных групп, склонных к образованию комплексных соединений, а также перспективы использования шелковых тканей.

В качестве объекта исследования была выбрана полимерная композиция аммониевых четвертичных солей на основе аминокислотных и метакриловых кислот с галогенсодержащими соединениями с той целью её составляющие компоненты позволяет получить высокомолекулярные соединения с комплексом улучшенных свойств [10]. Объектом же белкового волокна было выбрано немодифицированные и модифицированные шелковое волокно. Для шелка, в качестве модификатора служил поличетвертичная

соль полидиметиламиноэтилметакрилат с моноидуксусной кислотой.

Полученные результаты и их обсуждение.

Необходимо рассмотреть и утяжеление с помощью привитой сополимеризации. В настоящее время для химической модификации природных полимеров широко применяется метод сополимеризации с различными мономерами [3, с 5 – 16]. В связи с этим было, решено изучить возможность модификации натурального (белкового) волокна растворами поличетвертичными аммониевыми солями, при равномерного распределения макромолекул полимера и их солей.

Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств натурального шелка изучено его привитую сополимеризацию с различными четвертичными аммониевыми солями [4]. Исследовано способы [5] получения привитых сополимеров белкового натурального-шелка-фиброина с β -метакрилоилэтил – N,N – диметилметилкарбоксаммонийиодидом (МЭМКАИ) в условиях его полимеризации.

Нами получены данные, при продолжительности исследований, что нанесение полимерных композиций способствует набуханию и увеличению диаметра белкового волокна (табл. 2). В таблице 2 приведено сравнение физико-механических показателей исходной и модифицированной ткани.

Таблица 2.

Сравнение физико-механических показателей исходной и модифицированной ткани

Показатель	Исходная		модифицированная	
	Основа	Уток	Основа	Уток
Поверхностная плотность, г/м ²	64,1		82,95	
Разрывная нагрузка, Н	628 384		632,1 385,1	
Удлинение, %	27,1 35,7		34,8 37,5	
Стойкость к истиранию, циклы				
на сгибах	1028,9 427,5		1448 649,2	
по плоскости	286,2		482,4	
Несминаемость, %	70 72,5		74,5 76	
Раздвигаемость, Н	—	8,8	—	9

Таким образом, можно заключить, что производство шелковых тканей является сложным процессом, отлаженным и хорошо работающим, но все же требующим некоторых изменений.

При этом, содержания полимера в модифицированном волокне, обработанный растворами с полимерной композицией относительно увеличивается.

Таблица 3.

Влияние условий реакции на степень прививки полимера к волокну

Продолжительность реакции	1		2		3	
Температура реакции	50°C	40°C.	50°C	40°C.	50°C	40°C.
Масса волокна после реакции, г	0,2040	0,2026	0,2150	0,2040	0,2201	0,2051
Привес, %	1,8	1,2	7,35	2,4	10,00	2,5

Примечание: концентрация мономера-30 %, инициатор-1 % от массы мономера, модуль ванны 1:10, масса волокна до реакции – 0,2000.

Прививка новых ветвей полимера иного строения позволяет существенно изменить свойства исходного полимера. Метод привитой сополимеризации позволяет не только получить утяжеленный натуральный шелк, но и придать ему новые ценные свойства, такие, как повышенная стойкость к действию света, стиранию, плесени, кислотам, щелочам и др.

На рис. 1. приведены экспериментальные зависимости изменения степени полимеризации немодифицированного белкового и модифицированного белкового волокна в процессе термообработки (а) и при модификации с полимером (б). Из хода кривых, приведенных рис. 1, следует, что при конвективной термообработке волокна в течение 5 мин при $t=100^{\circ}\text{C}$, степень полимеризации волокон не изменяется и далее плавно снижается, вследствие протекания процесса термодеструкции фибриллярного полимера.

Рисунок 1. Изменение степени полимеризации волокон в различных условиях

Изменение степени полимеризации белкового волокна под действием модификатора носит экстремальный характер. При модификации происходит рост степени полимеризации натурального волокна и поличетвертичной соли. Предположительно данный факт можно объяснить образованием новых химических связей в структуре белкового волокна [6].

В составе молекул фиброина и серицина натурального шелка имеются значительное количество аминокрупп, которые в присутствии инициаторов легко вступают в реакцию привитой сополимеризации.

Модификация белкового волокна полимерными растворами композиции, улучшая гигиенические свойства и изменяя структуру (усаживаемость и пористость) может повлиять на окрашиваемость волокна.

Для выбора оптимальных параметров крашения и закрепления изучали влияние концентрации красителя и модификатора как закрепителя, температуры и продолжительности закрепления на ковалентную фиксацию красителей. Предварительные систематические лабораторные исследования проводили с красителем и определяли количество красителя на волокне.

Влияние добавок модификаторов на окрашиваемость ткани из натурального шелкового волокна показано на рисунках 2-3. Видно, что использование добавок композитов полимера при крашении прямым синим светопрочным эффективно во всех случаях [7-8] и повышает окрашиваемость на 107–203%, особенно в случае обработки катионными поличетвертичными солями (рис.2, кривая 2).

1 – обработка исходной шелковой ткани с крашением при 60°C; 2 – обработка с крашением модифицированной шелковой ткани при 60°C

Рисунок 2. Влияние модификатора на крашиваемость шелковой ткани прямым синим светопрочным

Преимущество первичной обработки окрашиваемого волокна солями полимеров подтверждает предположение о роли модификаторов в качестве дополнительных центров сорбции, что создает эффективные

условия повышения интенсивности окраски, получения более насыщенных цветов.

1 – обработка исходной шелковой ткани с крашением при 80°C; 2 – обработка с крашением модифицированной шелковой ткани при 80°C

Рисунок 3. Влияние модификатора на крашиваемость ткани из натурального шелкового волокна прямым оранжевым 2Ж светопрочным

Во всех случаях крашиваемость увеличивается с повышением температуры крашения, и это можно объяснить увеличением энергии активации при диффузии красителя вглубь волокна. Снижение температуры крашения до 60°C, соответственно, снижает и интенсивность окраски незначительно (рис 2). Следует отметить, что предлагаемая технология позволяет снизить рекомендуемую температуру крашения 90°C до 80°C с получением высоких степеней крашиваемости.

Выводы. Для улучшения качественных показателей натурального белкового волокна была приме-

нена обработка композициями на основе водорастворимых полимеров и их поличетвертичных солей [9]. Модификация натурального волокна полимерами дает возможность крашения его активными красителями, с значительно положительными увеличениями яркости [11].

Подтверждено также, что прививка к волокну звеньев поличетвертичной соли открывает большие возможности для улучшения крашиваемости натурального белкового волокна, также разработан режим крашения и закрепления основ для тканей из натурального шелкового волокна. Прививку можно осуществлять как на шелке-сырце, даже в процессе разматывания коконов, так и на отваренном шелке.

Учитывая относительно высокую стоимость активных красителей, к настоящему времени исследован довольно широкий набор параметров, влияющих на степень полезного использования активных красителей, и рекомендованы разнообразные технологические

режимы. Активные красители, образуют прочные окраски на шелковых материалах, но для получения насыщенных цветов требуется высоко концентрированные растворы, а в таких растворах степень использования красителя невысокая.

Список литературы:

1. В.В. Садовский, Н.М. Несмелов. Товароведение и экспертиза текстильных товаров /– Минск, БГЭУ, 2012. - 526 с.
2. В.П. Скляnnиков. Потребительские свойства текстильных товаров / - Москва: Экономика, 1982. - 160 с.
3. Пичхадзе Ш.В., Сошина СМ. Суплирование и утяжеление тканей из натурального шелка /— Москва, 1990. -56 с.
4. Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И. Модификация белковых волокон.// Монография, Издательство «Навруз» – Ташкент, 2016., 160 с.
5. Davlatov R.M., Ismailov R.I.. Chemical modification of natural silk under redox of oxidized – reduced initiated system. // East European Scientific Journal (Warsaw, Poland), 2015. -№ 4 (4). - vol. 1, -P. 122-126.
6. Негматов С.С., Абед Н.С., Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М. Полимерные композиции ослабляет влияния физико-механических факторов на белковых волокон в процессе первичной обработки/“Композицион материаллар” илмий -техникавий ва амалий журналы, Тошкент шахри, 2020/№4, 55-60 бетлар
7. Абдурахмонова Ш.Г., Маждова Ш.Г., Рахимова З.М., Абдукодирова Н.М., Абдурахмонов У, Исмаилов И.И. Красящие композиции - перспективные заменители синтетических красителей // Сб. тезисов Республ. научно-техн. конф. «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве». Ташкент. -2005. -С. 131-132.
8. Абдурахмонова Ш.Г., Рахимова З.М., Абдукодирова Н.М., Ганиев А.В., Турдалиев С.М., Исмаилов И.И. Красящие композиции на основе поливалентных металлов для крашения шерстяных волокон // Сб. тезисов Республ. научно-техн. конф. «Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве». Ташкент. -2005. -С. 151.
9. Давлатов Р.М. Разработка эффективных композиций для модификации белковых волокон и технологии их получения: автореф. дисс. докт. техн. наук. - Т., 2016 – 83 с.
10. [Электронный ресурс] / <http://www.jeccomposites.com>.
11. Давлатов Р.М.. Сорбционный способность модифицированного шелка при крашение.// «Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов, а также технология конструктивных материалов» 12-13 июля 2017 год. Наманган, 64-с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА ШЕЛКА

Шеркулова Наргиза Рустамбековна

преподаватель
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан
E-mail: nserqkulova@gmail.com

Давлатов Расулжон Маматкулович

д-р. техн. наук, доцент,
Гулистанского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Гулистан

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE MODIFICATION METHOD ON SILK QUALITY INDICATORS

Nargiza Sherkulova

Teacher
Gulistan State University,
Republic of Uzbekistan, Gulistan

Rasuljon Davlatov

Dr. Tech. Sciences, Associate Professor
Gulistan State University,
Republic of Uzbekistan, Gulistan

АННОТАЦИЯ

В данной работе было исследовано влияние водорастворимого многофункционального полимерного раствора на основе поличетвертичной соли полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой на физико-механические показатели натурального белкового волокна. При этом изучены структурные и сорбционные свойства модифицированных натуральных белковых волокон и показано положительное изменение в структуре модифицированных образцов. И далее, были рассмотрены физико-механические показатели натурального волокна при модификации.

ABSTRACT

In this work, we studied the effect of a water-soluble multifunctional polymer solution based on a polyquaternary salt of polydimethylaminoethyl methacrylate with monoiodoacetic acid on the physical and mechanical parameters of natural protein fiber. At the same time, the structural and sorption properties of modified natural protein fibers were studied and a positive change in the modified samples was shown. And further, the physical and mechanical properties of natural fiber are considered during modification.

Ключевые слова: модификация, волокна, исходное волокно, шелк, облагораживание, сорбция, микроструктура волокон, прочность.

Keywords: modification, fibers, initial fiber, silk, refining, sorption, fiber microstructure, strength.

Введение. В настоящее время во всём мире используются достижения современной науки о физико-химии шёлка по устранению указанных недостатков [2]. Рост спроса на шелковые ткани и расширение их ассортимента за счет разработки костюмных и сорочечных тканей, изготавливаемых на основе натурального шелка, требует разработки новых способов отделки, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства.

Узбекистан является крупным производителем шелковых тканей, поэтому вопросы совершенствования технологии их производства и улучшения качества продукции имеют принципиальное значение.

В условиях самостоятельного определения путей завоевания республикой мировых рынков не только текстильного сырья, но и готовой продукции на его основе, большую роль играет поиск новых подходов к решению вопросов по использованию сырьевых ресурсов, повышение качества продукции,

постоянное совершенствование технологии отделки тканей и разработка технологически новых прогрессивных процессов, с применением химических материалов.

Кроме того, воспроизвести сочетание фундаментальных свойств природных волокон (морфологическое строение, гидрофильность и гигиеничность, термические свойства и прочностные параметры) путем синтеза подобных химических волокон весьма затруднительно. В целом природные свойства обеспечивают повышенную комфортность в эксплуатации текстильных изделий.

Хорошо известно, что нить натурального шелка состоит из двух лежащих рядом нитей фиброина диаметром по 10-15 мкм, покрытых снаружи и соединённых между собой серицином фибриллярных образований белков.

Устойчивость натуральных волокон к многократным изгибам после переработки снижается, так и при увеличении продолжительности обработки. Для современной текстильной промышленности необходимым условием выпуска конкурентоспособной продукции является повышение её качества без увеличения себестоимости.

Направленное изменение их содержания, которое, по сути дела, является поверхностной модификацией волокон, может служить действенным путем улучшения целого ряда свойств текстильных материалов.

Добиться улучшения технологических и эксплуатационных характеристик изделий из натуральных текстильных материалов возможно за счет модификации механических и физических свойств волокна [1]. Достоинствами данных методов являются простота их применения и внедрения, что позволяет в определенной степени улучшить технологические и потребительские свойства.

Актуальность работы. Такая модификация позволяет придавать волокнистым материалам как постоянные (повышающие привлекательность для потребителей), так и временные (улучшающие способность к переработке) новые свойства при минимальных затратах. Для осуществления поверхностной модификации не требуется создания нового оборудования, чаще всего, можно использовать базовые производственные установки. Преимуществом осуществления модификации волокнистых материалов в процессах их переработки является также возможность выпуска материалов с улучшенными свойствами в малых объемах, что важно для реализации ассортиментной политики современных предприятий.

Цель работы. И так, основным направлением является модификация текстильных волоконобразующих полимеров с помощью специальных химических составов, путем введения в текстильные полимеры новых реакционно способных функциональных групп, склонных к образованию комплексных соединений, с целью придания им новых свойств.

И так, целью настоящей научной работы являются исследование процесса механизма модификации натурального шелка полимерными композициями на основе четвертичных солей.

Объект и предмет исследования. И так, объектом исследования являются, модифицированные шелковое волокно и процессы модификации белковых волокон, в частности: шелковых, т.е. предметом исследования являются, изучение влияния модифицирующего состава на основе полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой на качество шелковых волокон и тканей.

Метод исследования. Нами было, решено изучить возможность модификации натурального (белкового) волокна растворами поличетвертичными аммониевыми солями, при равномерного распределения макромолекул полимера и их солей.

В качестве образцов использовали шелк-сырец, отваренный в течение 20 минут при температуре кипения раствора, содержащего 0,08% Na_2CO_3 и 0,04% мыла при модуле ванны 1:50, многократного промытый дистиллированной водой и высушенный до постоянной массы [5].

Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств натурального шелка изучено в производственных условиях прививочную сополимеризацию осуществляли при температуре 323-333 К и различных концентрациях инициатора и мономера. В качестве инициатора использовали персульфат калия (ПК) $-3 \cdot 10^{-3} \div 1.5 \cdot 10^{-1} \%$ от массы полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой. Максимальный выход сополимера (11-12 %) был получен в присутствии $1,2 \cdot 10^{-2} \%$ ПК, температуре 333 К и продолжительности реакции 1 ч [4]. Количество полимера на волокне, зависит от исходной концентрации мономерной соли в растворе.

Для выяснения структуры модифицированного белкового волокна были применены методы ИК-спектроскопии и электронно-микроскопические исследования, т.е. показаны электронные микрофотографии исходных и модифицированных белковых волокон [9].

Механизм процесса как в присутствии МЭМКАИ с натуральным шелком схематически можно представить следующим образом [4]:

Значительное содержание функционально-активных групп белковых волокон, способных создавать эффективные окислительно-восстановительные системы, способствует проведению прививочной сополимеризации полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой с белками натурального шелка при относительно невысоких температурах за счет создания окислительно-восстановительной иницирующей системы.

Полученные результаты и их обсуждение.

Итак, нами показана возможность модификации натурального (белкового) волокна растворами поличетвертичными аммониевыми солями, при равномерного распределения макромолекул полимера и их солей. Установлено, что с увеличением концентрацией и продолжительностью реакции возрастает степень прививки мономера к натуральному шелку-сырцу в водной среде.

Исследования показали, что в качестве компонентов обрабатываемой смеси, способной модифицировать белковые материалы, введение в систему солей полимерных растворов приводит к образованию химической связи с белком посредством взаимодействия модификатором со свободными карбоксильными группами и происходит связывание полимеров с помощью координационной связи с четвертичным азотом с образованием комплексного соединения.

Обработка проводилась в водном растворе полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой при модуле 1:50 и температуре 95°C в течении 10 минут с содержанием модификатора, концентрация которого варьировалась от 1 до 3% (1-3,0 г/см³) от массы волокна [5].

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при концентрации полимерной соли, равной 3% от массы волокна происходит максимальное поглощение модификатора волокном (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние концентрации модификатора на образование привитую сополимеризации на натуральном шелке

Продолжительность реакции	Концентрация полимера в растворе		Концентрация полимера в остаточной ванне	pH раствора
	%	г/дм ³	г/дм ³	
1.	3	0,3	0,08	4,5
2.	2,5	0,25	0,23	4,0
3.	2	0,20	0,3	4,1
4.	1,5	0,15	0,57	3,8

Удельная поверхность и суммарный объем волокна после модификации изменяется по-разному, по-видимому, в разбавленных растворах молекулы белка расположены достаточно далеко и не образует крупные ассоциаты. В результате относительно мелкие фрагменты молекулы полимера легко диффун-

дирует в поры волокна, которая также подтверждается определением количества полимера на волокне и все же фрагменты молекул полимера в растворе частично сорбируется волокном и покрывает его поверхность. В результате суммарный объем пор и радиус капилляров уменьшается [9]:

Таблица 2.

Влияния модификации шелкового волокна на структурно-объемные свойства

Образцы	Исходный	Модифицированный раствором полидиметиламино-этилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой:			
		1%	2.0 %	2.5 %	3%
Емкость моно слоя, X_t , г/г	0.0035	0.0039	0.0043	0,0045	0.0068
Удельная поверхность, $S_{уд}$ м ² /г	13.70	19.22	21.76	31,64	43.90
Суммарный объем пор W_o , см ³ /г	0.051	0.041	0.038	0, 035	0.024
Радиус капилляров, r_k , А°	74.39	68.03	57,65	39.29	34.31

Модификация структуры белкового волокна за счет модификации полимерными агентами должно изменить сорбционные свойства волокна. Получены кинетические кривые сорбции паров воды (рис. 1) использованы для определения удельной поверхности волокна, суммарного объема пор и радиуса пор.

Изучено структурно-сорбционные свойства образцов модифицированных волокон. При этом можно полагать, что в результате определение последних по сорбции паров воды будет место набухания поверхностных слоев волокон.

1-исходное волокно; 2-после обработки композицией на основе ПС ДМАЭМА МИУК.

Рисунок 1. Сорбция паров воды белкового волокна

На рисование 1 представлены данные как исходного, так и обработанных композицией белковых волокон. Из рис. 1 видно. что изотерма сорбции паров воды волокном имеют S - образную форму. Выявлено, что опытный образец обладает меньшей сорбционной способностью, особенно это ярко проявляется при высокой упругости паров воды,

когда происходит конденсация воды в крупных порах адсорбента, каковыми являются поврежденные участки волокон. Установлено, что значения сорбции паров воды белкового волокна изменяются после обработки поличетвертичной солью. Это связано изменением плотности упаковки структур на поверхности волокна.

Таблица 3.

Структурные показатели тканей из модифицированного натурального шелка

Концентрация полимера, %	вариант / Относительные показатели	Показатели								
		Разрывная нагрузка, кН		Раздвигаемость, дВН		Жесткость, мкН/см ²		Стойкость к истиранию	Толщина, мм	Воздухопроницаемость, дм ³ /м ² , с
		о	у	о	у	о	у			
1-1,5	вариант	12,6	9,0	2,0	1,8	2020	455	2990	0,58	180
	Относительные показатели	2,5	2,5	1,0	1,1	2,0	1,3	1,2	1,2	1,2
1,5-2,0	вариант	9,0	7,5	2	2	1386	450	2370	0,42	160
	Относительные показатели	1,8	2,1	1,0	1,0	1,4	1,4	0,9	0,8	1,1
2,0	вариант	8,5	6,5	2,3	1,8	839	652	3770	0,45	180
	Относительные показатели	1,7	1,8	0,9	1,1	0,8	1,6	1,5	0,9	1,2
2,5	вариант	9,0	5,0	1,8	2,0	1197	702	959	0,44	210
	Относительные показатели	1,8	1,4	1,11	1,0	1,1	1,8	0,4	0,9	1,4
3,0	вариант	8,5	6,0	1,6	1,8	661	986	1808	0,46	200
	Относительные показатели	1,7	1,7	1,3	1,1	0,7	2,5	0,7	0,9	1,3
3,5-4	вариант	16,0	8,0	1,2	1,6	1800	900	3500	0,65	130
	Относительные показатели	1,6	2,2	1,7	1,3	1,8	2,3	1,4	1,3	0,9

Исследования показали (табл.3), что в качестве компонентов обрабатываемой смеси, способной модифицировать белковые материалы, введение в систему солей полимерных растворов приводит к образованию химической связи с белковым волокном, которое что, показало возможность улучшения физико-механических свойств натуральных волокон.

Анализ литературы показал, что некоторые исследователи регистрировали изменения физико-механических свойств натуральных белковых волокон, обработанных с полимерными агентами, в частности, повышение их прочности [7, 2, 6].

Рисунок 2. Изменение прочности белковых волокон в зависимости от условий тепловой обработки

Однако имеющиеся данные носят дискретный характер, вследствие чего, невозможно составить целостной картины, описывающей изменение прочностных характеристик волокнистых материалов в зависимости от продолжительности и условий тепловых обработок. Кроме того, необходимо провести сравнительную оценку влияния различных тепло-влажностных обработок на физико-механические свойства тканей.

Анализ, полученных зависимостей показывает, что кратковременный нагрев при $t = 95-100^{\circ}\text{C}$ не влияет на прочностные характеристики исходной, а термообработка свыше 5 мин приводит к их снижению, что свидетельствует о частичной деструкции волокон рис.2. Полученные данные не противоречат представлениям классической теории о действии температур на натуральное волокно.

Рисунок 3. Изменение прочности белковых в зависимости от условий тепловой обработки

В отличие от традиционного способа нагрева, обработка с полимерами способствует улучшению механических характеристик текстильного материала (рис.3). Улучшение прочностных характеристик белкосодержащих волокон можно объяснить изменениями, протекающими в надмолекулярной структуре волокна. С увеличением подвижности сегментов полимерной цепи происходит разрушение существующих между макромолекулами водородных связей и образование новых в более энергетически выгодном состоянии. В результате происходит перераспределение нагрузки между отдельными структурными элементами. Упрочнение волокна возможно и за счет изменения его молекулярной структуры, за счет образования некоторого количества прочных ковалентных связей между соседними макромолекулами с помощью функциональных групп.

При химической модификации изменение химического строения волокнообразующего полимера осуществляется введением в полимер новых активных групп путем сополимеризации (в структуру основного полимера вводятся звенья сополимера на стадии подготовки прядильного раствора и формирования нити) или последующей химической обработкой уже сформированных волокон или текстильных полотен (изделий).

В силу того, что обработка с полимером в значительной степени способствует улучшению физико-механических свойств белковых волокон, данные волокна изначально обладают очень хорошими прочностными показателями, за счет высокой степени полимеризации. Но, в процессе переработки в изделия, в них возникают внутренние напряжения, которые могут негативно сказаться на их устойчивости к различным видам механических нагрузок.

Рисунок 4. а. Изменение физико-механических свойств волокон

Рисунок 4. б. Изменение физико-механических свойств волокон

Ход кривых (рис.4-а) свидетельствует о том, что исходная прочность обоих образцов имеет практически одинаковую величину. При увеличении длительности обработки прочностные характеристики образцов улучшаются, причем, для модифицированных волокон [8] эта зависимость носит более ярко выраженный характер. Данный факт может быть связан с тем, что волокно имеет в своем составе большое количество амидных групп ($-\text{NH}-\text{CO}-$), способных образовывать водородные связи со смежными макромолекулами. В результате активации структуры волокон при модификации, разрываются существующие водородные связи и образуются новые, фиксирующие структуру фибриллярного полимера в ненапряженном состоянии. Таким образом, под действием полимер-модификатора в волокне происходит релаксация внутренних напряжений.

Выводы. Таким образом, модификация шелка имеют большое значение и является актуальной, как было отмечено выше, при этом открывает большие возможности модификатор, а именно, поличетвертичный аммониевый соль - уникального высокомолекулярного соединения, обладающего специфическими свойствами в широком диапазоне.

И так, введение в полимер новых активных групп, позволяет улучшить потребительские свойства

текстильных материалов и изделий: повысить окрашиваемость, гигроскопичность, снизить сминаемость и загрязняемость, а также придать анти статичность, огне защищенность, бактерицидность и другие новые функциональные характеристики. Широкое применение волокон, полученных методами композитного и химического модифицирования, привело к тому, что предложенные несколько десятилетий назад методы распознавания волокон (по поперечным срезам, по растворимости, по качественным пробам на горение [9]), которые даже входят в стандартные прописи распознавания волокон, теперь не отвечают своему назначению. Безусловно, дальнейшее развитие методов модификации будет все шире использоваться при производстве волокон и текстиля в будущем, поскольку это технически, экономически и экологически полностью оправдано. Большинство выпускаемых в настоящее время текстильных волокон и нитей являются модифицированными волокнами.

Таким образом, можно заключить, что обработанное натуральное белковое волокно растворами полимера диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой, с целью придания волокнистым материалам улучшенных качественных характеристик, позволяет улучшить их структурные свойства волокон и физико-механические свойства тканей.

Список литературы:

1. Н.Р. Шеркулова., Р.М. Давлатов. Исследование влияния модификатора на физико-механические свойства и на процесс крашения белковых волокон// IV Всероссийской молодежной конф. «Проблемы и достижения химии кислород- и азотосодержащих биологически активных соединений» 19-20 ноября 2020 г. УФА, 170-171 с.
2. Сафонов В.В. Облагораживание текстильных материалов / В.В. Сафонов. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 287 с.
3. Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М. Придание натуральным волокнам улучшенных физико-механических и специфических свойств // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2020. 11(80).
4. Davlatov R.M., Ismailov R.I.. Chemical modification of natural silk under redox of oxidized – reduced initiated system. // East European Scientific Journal (Warsaw, Poland), 2015. -№ 4 (4). - vol. 1, -P. 122-126.
5. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М.. Крашение натурального шелка активными красителями по методу «Коса-буйя» модифицированного четвертичными аммониевыми солями.// Журнал Известия ВУЗов. Прикладная Химия и Биотехнология - Иркутск, 2016.-№ 3. – С. 147-150.
6. Ясинская Н.Н. Композиционные текстильные материалы: [монография] / Н.Н. Ясинская, В.И. Ольшанский, А.Г. Коган. – Витебск: УО «ВГТУ», 2016. – 299 с.
7. Усманова Э.Д. Способы получения многофункциональных текстильных материалов с различными полимерными покрытиями / Э.Д. Усманова, И.В. Усманов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – № 11. – С. 283–284.
8. [Электронный ресурс] / <http://www.jeccomposites.com>.
9. Sherqulova N.R., Davlatov R.M, Ganiyeva N.O., Negmatova M.N., Rasulova Sh.N. Improving the characteristics properties on fiber material in the process of processing with the use of the modifier/**Indexed in leading databases – Scopus, Web of Science, and Inspec*
10. Евсюкова Н.В. Влияние технологических факторов и структуры модификаторов на гидрофобные свойства волокнистых материалов и изделий легкой промышленности: дисс. канд. техн. наук. – М., 2010.
11. Давлатов Р.М. Разработка эффективных композиций для модификации белковых волокон и технологии их получения: автореф. дисс. докт. техн. наук. - Т., 2016 – 83 с.

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Якубов Бекзод Бахрамджанович

докторант

Ташкентского химико-технологического института

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: bek-yakubov.93@mail.ru

Ибадуллаев Ахмаджон Сабирович

д-р техн. наук профессор

Ташкентского Государственного Транспортного университета

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Якубова Дилнора Кахрамановна

магистрант

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

Тешабаева Элмира Убайдуллаевна

д-р техн. наук, доцент

Ташкентского Государственного Транспортного университета

Республика Узбекистан, г. Ташкент

MODIFICATION OF COMPOSITE ELASTOMER MATERIALS FOR POLYFUNCTIONAL PURPOSE

Yakubov Bekhzod

Doctoral student,

Tashkent Institute of Chemical Technology

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Akhmadjon Ibadullaev

Doctor of technical sciences, professor,

Tashkent State Transport University

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Dilnora Yakubova

Master student

of the Tashkent Institute of Chemical Technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Elmira Teshabaeva

Doctor of Technical Sciences, Assoc.,

Tashkent State Transport University,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Целью данной работы исследования влияния новых ускорителя и пластификатора на комплекс свойств композиционных эластомерных материалов. Предложены новый ускорители вулканизации каучуков и пластификатор с стабилизирующими свойствами, а также определены их оптимальные содержания в композиции. Установлено с увеличением концентрации фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты происходит расширение индукционного периода, что указывает на возрастание стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации, её особенностью является замедление процесса в начальной стадии вулканизации, это обусловлено тем, обстоятельством, что в течение длительного времени смеси могут находиться в вязкотекучем состоянии при вулканизации дублированных смесей, которые увеличение продолжительности пребывания в зоне стыка, в вязкотекучем состоянии, приводит к повышению прочности связей многослойных резин и изделий сложной конфигурации.

Показано, теплового старения композитов, стабилизированных фурановыми олигомерами, с увеличением продолжительности времени старения, наблюдается уменьшение относительного удлинения композитов, которое в процессе теплового воздействия под действием фурановых звеньев, происходит дополнительное структурирование.

ABSTRACT

The purpose of this work is to study the effect of the new accelerator and plasticizer on the complex of properties of composite elastomeric materials. New accelerators of rubber vulcanization and a plasticizer with stabilizing properties have been proposed, and their optimal content in the composition has been determined. It was found that with an increase in the concentration of phosphated alkylolamide fatty acid, an expansion of the induction period occurs, which indicates an increase in the resistance of rubber compounds to premature vulcanization, its feature is a slowdown in the process at the initial stage of vulcanization, this is due to the fact that for a long time the mixture can be in a viscous fluid state during vulcanization of duplicated mixtures, which increase the duration of stay in the joint zone, in a viscous-flow state, leads to an increase in the strength of the bonds of multilayer rubbers and products of complex configuration. It is shown that thermal aging of composites stabilized by furan oligomers, with an increase in the duration of aging, a decrease in the relative elongation of the composites is observed, which, in the process of thermal action under the action of furan units, leads to additional structuring.

Ключевые слова: каучук, наполнитель, пластификатор, ускоритель, активатор, модификация.

Keywords: rubber, filler, plasticizer, accelerator, activator, modification.

Введение. В процессе образования пространственной структуры с увеличением степени поперечного сшивания происходит уменьшение среднечисловых (M_c) отрезков цепей полимера и соответственно увеличение количества поперечных связей в единице объема вулканизата (v). С изменением степени поперечного сшивания происходит постепенное изменение свойств вулканизатов. Равновесный модуль с увеличением густоты вулканизационной сетки и в соответствии с молекулярно-кинетической теорией эластичности растет прямо пропорционально числу поперечных связей или обратно пропорционально средней молекулярной массе отрезков цепи между узлами пространственной сетки вулканизата [1,2]. Изменение твердости и прочностных характеристик вулканизатов зависит от многих факторов. Так, при вулканизации каучуков серой в зависимости от содержания присоединенной серы, в начале процесса сшивки при содержании связанной серы около 5 масс. ч. происходит увеличение прочности при растяжении вулканизатов. Такой вулканизат имеет свойства мягкой резины. При дальнейшем увеличении содержания связанной серы до 10 масс. ч. прочность вулканизатов снижается, материал становится жестким, кожеподобным. Дальнейшее увеличение содержания серы приводит к увеличению прочности вулканизата, в результате чего каучук превращается в эбонит объясняемое тем, что при достижении определенной степени сшивания расстояние между некоторыми узлами в результате неравномерности сшивания становится слишком малым, что затрудняет ориентацию молекулярных цепей при растяжении, приводящее к локальным перенапряжениям, следовательно, к разрыву цепей в этих местах. Дальнейшее увеличение прочности связи с переходом от высоко эластической деформации к упругой и прочность в этом случае будет обусловлена чисто химическими связями [3,4].

С увеличением густоты вулканизационной сетки относительное и остаточное удлинения уменьшаются до очень малых значений, характерных для хрупких материалов. При этом эластичность изменяется по

сложной зависимости: максимум эластичных свойств проявляется при такой густоте вулканизационной сетки, при которой наблюдается максимум прочности для мягких резин. Кроме того, набухание в растворителях уменьшается пропорционально увеличению степени сшивания [5, 6].

Для получения резин с заданным комплексом свойств необходимо обеспечить определенную степень поперечного сшивания эластомеров путем введения в композицию определенного количества вулканизующих веществ. При этом число образовавшихся поперечных связей будет зависеть от природы каучука, природы и содержания вулканизующего вещества, условий вулканизации. Некоторые ускорители одновременно являются вулканизующими веществами. Так, например, тиурамы, и полисульфидные ускорители при температуре вулканизации могут вулканизовать некоторые каучуки без применения элементарной серы. Активность большинства ускорителей повышается при введении оксидов металлов, стеариновой кислоты и др. Ускорители вулканизации для одного вида каучука, могут полностью утратить свойства ускорителей и играть иную роль в композициях на основе другого каучука [7].

Целью данной исследования является изучение о возможности применения фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты в качестве ускорителей вулканизации эластомеров, позволяющий целенаправленно регулировать структуру вулканизационной сетки, а также в качестве пластификатора эластомерных композиций фурановых олигомеров.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования являются фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты полученного из госипола (ФАЖК) и фурановых олигомеров, в качестве стандартная резиновая смесь использовали на основе каучуков общего и специального назначения (бутадиен-стирольный, изопреновый и хлоропреновый каучуки). Физико-химические свойства исходных материалов изучали ГОСТом 25699-93, ИК-спектрокопия, вискозиметрия. Изготовление резиновых

смесей осуществлялось на лабораторных смесительных вальцах RC-WW 150/330 (Rubicon, Германия). Определение вязкости по Муни резиновых смесей проводилось на вискозиметре Муни MV 2000 (Alpha Technologies, Англия). Испытание на релаксацию напряжения проводится на тех же образцах, что и вязкость по Муни, сразу после завершения измерения вязкости путем очень быстрой остановки вращения ротора и измерением падения итоговой вязкости по Муни с течением времени. Кинетика вулканизации резиновых смесей определялась на реометре ODR 2000 (Alpha Technologies, Великобритания). Физико-механические показатели определяли по соответствующим ГОСТам.

Результаты и их обсуждение. Известно [8, 9], что одним из основных ингредиентов вулканизирующих групп являются ускорители процесса вулканизации. Их активность во многом определяются природой электронодонорных и электроакцепторных заместителей и их электронным строением. С учетом этого можно полагать, что наличие донорно-акцепторного характера фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты как ускорителя вулканизации благоприятствует осуществлению процесса структурирования

каучуков. ИК спектры фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты показали наличие интенсивных характеристических полос поглощения в областях 900, 1070, 1210, 1310 и 1370 см^{-1} и умеренного поглощения при 2360, 2930 и 3300 см^{-1} , указывающие на присутствие $=\text{CO}$, $-\text{H}$, $\text{P}=\text{O}$, $=\text{O}$, $=\text{N}-\text{H}$ групп, соответственно. Изучены изотермы поверхностного натяжения водных растворов фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты в зависимости от длины углеводородного радикала. Показано, что с увеличением количества C_2H_4 -групп в углеводородном радикале возрастает гидрофобность её молекул. В свою очередь, это благоприятствует протеканию процессов ассоциации в до мицеллярной области и тем самым влияет на формирование адсорбционного слоя на границе раздела фаз. Исследуя влияние величины углеводородного радикала и полярных OH , $\text{COO}-$ групп на адсорбционные свойства фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты, была показана возможность целенаправленного варьирования адсорбционных взаимодействий на границе раздела фаз. Последнее же имеет немаловажное значение для оценки кинетики вулканизации и структуры образования композиционных эластомерных материалов (Рис.1).

Рисунок 1. Кинетика процес вулканизации СКМС-30РП.
 (1-ДФГ 0,4 мас.ч., 2-ФАЖК-0,4 мас.ч., 3-ФАЖК-0,6 мас.ч., 4-ФАЖК- 0,8 мас.ч.)

Исследование кинетических кривых вулканизации смесей, на основе каучука СКМС-30РП свидетельствуют, что с увеличением концентрации фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты происходит расширение индукционного периода, что четко указывает на возрастание стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации. Следует отметить, что важнейшей её особенностью является замедление процесса в начальной стадии вулканизации. Это обусловлено тем, обстоятельством, что в течение длительного времени смеси могут находиться в вязкотекучем состоянии. Это чрезвычайно важно при вулканизации дублированных смесей, при которых увеличение про-

должительности пребывания в зоне стыка, в вязкотекучем состоянии, приводит к повышению прочности связей многослойных резин и изделий сложной конфигурации. Результатами различных физико-химических исследований был установлен характер влияния температурно-временных факторов и концентрации фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКН-40. Показана высокоскоростная серная вулканизация смесей без признаков реверсии на стадии образования вулканизационных сеток. В случае каучука СКИ-3 происходит сокращение индукционного периода и заметное возрастание, как скорости вулканизации, так и широкое плато вулканизации.

Важнейшей особенностью ускорителей является их влияние на структуру вулканизационной сетки. Фосфатированная алкилоламидная жирная кислота, благодаря большой концентрации аминогрупп в алифатической цепи и ярко выраженным поверхностно-активным свойствам, способна регулировать структуру вулканизационной сетки. Установлено, что при её введении в резиновые смеси на основе изопреновых и нитрильных каучуков, максимум содержания связанной

серы по времени совпадает с максимумом сшивки. В результате этого, в начальных стадиях вулканизации образуются полисульфидные связи, которые при дальнейшем нагревании переходят в связи с меньшим числом атомов серы. Характерным для фосфатированных алкилоламидов жирных кислот в данных композициях является уменьшение степени сульфидности поперечных связей в оптимуме вулканизации и одновременное увеличение густоты сетки (Табл.1).

Таблица 1.

Влияние ускорителей вулканизации на структуру вулканизационной сетки и свойства вулканизатов

Содержание, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Тип связи, %				F _p , МПа	K _T при 373К, 72ч.
	-C-S _x -C-	-C-S-S-C-	-C-S-C	-C-C-		
СКИ-3 (время вулканизации 20 мин. при 416 К)						
Дифенилгуанидин, 0,5	32	30	24	14	32,1	0,46
фосфатированных алкилолами-дов жирных кислот 0,5	30	26	25	19	33,2	0,81
СКМС-30РП (время вулканизации 40 мин. при 416 К)						
Дифенилгуанидин, 0,5	29	35	19	17	8,2	0,51
фосфатированных алкилолами-дов жирных кислот 0,5	31	23	24	22	10,8	0,88

Изменение структуры вулканизационной сетки, в свою очередь, указывает на возрастание гетерогенного характера реакций, в результате чего заметно уменьшается доля серы и ускорителя, расходующихся в побочных реакциях. Результаты исследования кинетики набухания вулканизатов позволили оценить степень густоты сетчатой структуры. Отмечено, что эластомерные композиции на основе каучука СКН-40, содержащие фосфатированные алкилоламидные жирные кислоты, сравнительно меньше поддаются набуханию в органических растворителях (менее 20 %), чем композиции, содержащие серийные ускорители. Указанное обстоятельство наблюдается также в композициях на основе каучуков СКИ-3, СКМС-30 АРКМ-15 и сохраняется с увеличением содержания ускорителя. Все это свидетельствует о более плотном образовании межмолекулярных связей.

Таким образом, исследование фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты в качестве ускорителей вулканизации эластомеров позволяют целенаправленно регулировать структуру вулканизационной сетки при одновременном улучшении важнейших технологических и многих эксплуатационных свойств.

Одним из основных методов структурной модификации полимерных материалов является пластифици-

кация. При этом улучшаются их эластичность, морозостойкость и значительно облегчается переработка. Проводились исследования по созданию более эффективных полифункциональных пластификаторов для эластомерных композиционных материалов. С этой целью были использованы фурановые олигомеры.

Фурановые мономеры получают из пентозансодержащего сырья и их олигомеры обладают высокой хемо-, термо- и радиационной стойкостью. Основными методами исследований влияния пластификаторов на свойства эластомеров является определение температуры стеклования полимеров и их текучести. В таблице 2 приведены данные, касающиеся влияния фурановых олигомеров на температуру стеклования эластомеров, на основании измерений деформации и модуля упругости. Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения содержания фурановых олигомеров температура стеклования эластомеров пропорционально снижается. Это означает, что в их присутствии каучуки сохраняют высокоэластические свойства при более низких температурах, чем не пластифицированные каучуки. При этом наблюдается частотная зависимость деформации и величины температуры стеклования. Чем выше частота, т.е. чем меньше время воздействия, тем выше и будет температура стеклования пластифицированной системы.

Таблица 2.

Влияние содержания фурановых олигомеров на температуру стеклования каучуков. *)

Содержание пластификаторов, масс. ч.	Температура стеклования, К			
	СКИ-3	Наирит КР-50	СКМС-30РП	СКН-18
0	203-205	263	221	218
ДБФ 5	201	261	219	216
10	199	258	215	214
15	192	255	213	211
ОФФ 5	201	260	219	215
10	198	256	215	213
15	190	254	112	210
ОТГФС 5	200	259	218	214
10	197	254	214	212
15	189	253	211	209
ОФФС 5	199	260	217	213
10	197	257	213	212
15	196	256	210	210

*) ДБФ-дибутилфталат, ОФФ-олигомер из фурфурола, ОТГФС-олигомер тетрагидрофурфурилового спирта, ОФФС-олигомер из фурфуролилового спирта.

Показано, что пластификация эластомеров фурановыми олигомерами существенно изменяет кинетические показатели вулканизации резиновых смесей и механические свойства композиции, независимо от полярности каучуков, при этом увеличивается пластичность резиновых смесей на 12%, а клейкость на 62% по сравнению в аналогичных дозировках пластификатора дибутилфталата. При введении фурановых олигомеров в композиции на основе наирита КР-50 вязкость смеси возрастает, что объясняется взаимодействием функциональных групп олигомера с полихлоропреном. Изучение

влияния фурановых олигомеров на кинетику вулканизации резиновых смесей, на основе каучука СКИ-3, позволило установить, что в его присутствии в тиурамной вулканизирующей системе скорость вулканизации цис-1,4-полиизопрена возрастает, время достижения оптимума вулканизации сокращается. Однако при этом степень вулканизации заметно снижается (Рис.2). А использование серной вулканизирующей системы активирует процесс вулканизации, чему способствует наличие в ее составе активных функциональных групп (-ОН, -СООН и др.).

Рисунок 2. Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 при температуре 428К. Содержания ФО и ДБФ 5(1,1') и 15 (3,3') мас.ч. на 100 мас.ч. каучука

Наблюдаемый эффект подтверждается ИКС исследованиями продуктов реакции фурановых олигомеров и тиурама при повышенной температуре. Резкое снижение интенсивности при 1720 см^{-1} , относящейся к C=O группы карбоксильной группы, и некоторое уменьшение ее в области $360\text{--}300\text{ см}^{-1}$ (ОН группы) свидетельствуют о том, что при совмещении фурановых олигомеров с тиурамом образуются новые соединения с участием этих групп. Изучением

влияния количества фурановых олигомеров на свойства резины на основе каучуков СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3, наирит КР-50 было установлено, что его оптимальное содержание составляет 10 масс. ч на 100 масс. ч каучука. Такие образцы обладают высокой прочностью при растяжении и относительным удлинением, а эластичность сохраняется на среднем уровне. Твердость и напряжение при 300% удлинении

нии и сопротивление раздиру во всех исследуемых каучуках увеличиваются по сравнению с дибутилфталатом (Табл.3).

Указанное обстоятельство можно объяснить увеличением степени сшивки за счет циклизации фурановых звеньев под действием температуры. Изучено равновесное набухание вулканизатов по отношению к машинному маслу, бензину, керосину и т.п. и выяснено значительное улучшение масло- и бензостойкости полученных эластомерных композиций.

Таким образом, использование фурановых олигомеров в качестве пластификаторов эластомерных композиций показало, что они, являясь продуктом полифункционального действия, проявляют высокие пластифицирующие свойства, одновременно, увеличив клейкость резиновых смесей, прочностные показатели резины. Установлено также, что они значительно активируют процесс, как серной, так и тиуральной вулканизации.

Таблица 3.

Технологические и эксплуатационные свойства производственных резин^{*)}

Показатели	ДБФ	ФО
Пластичность, усл.ед	0,49	0,48
Вязкость по Муни (МІ 4-373 К)	30,0	34,0
Подвулкаканизация при 394 К, мин		
τ_5	10,0	13,0
τ_{35}	20,0	15,0
Вулканизуемость при 416 К, мин		
$\tau_{нач.в.}$	4,0	4,0
$\tau_{опт.в.}$	8,0	8,0
Плотность, кг/м ³	1220	1220
Кольцевой модуль, 3/2	4,0	5,0
Физико-механические свойства:		
f_p , МПа	5,48	9,48
$E_{отн.}$, %	195	210
$E_{ост.}$, %	2	10
Температура хрупкости, К	239	233
Твёрдость по Шору-А	54	61
Истираемость, мм ³ /Дж	77	70

^{*)} содержание пластификаторов 10 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука

О стабилизирующих свойствах фурановых олигомеров в литературе отсутствуют сведения. Надо полагать, что фурановые олигомеры, благодаря такими свойствами, как способностью к донорно-акцепторным взаимодействиям, ингибирования, терма-, фотохимических процессов, могут сыграть важную роль при формировании структуры композиционных эластомерных материалов. В свете вышеизложенного, нами впервые разработаны эффективные стабилизирующие добавки для эластомерных композиций на основе фурановых олигомеров. Стабилизирующий эффект фурановых олигомеров изучали при окислении технического и очищенного хлороформом с последующим трехкратным переосаждением изопропиловым спиртом синтетических каучуков СКС-30 АРКМ-15 и наирит КР-50. Из полученных результатов следует, что с повышением содержания фурановых олигомеров в каучуке СКС-30 АРКМ-15 увеличивается продолжительность стадии индукционного периода реакции окисления. При этом скорость поглощения кислорода и даже после окончания периода индукции практически не меняется. Установлено, что эффективность одной и той же концентрации фурановых олигомеров в

неочищенном каучуке выше, чем в очищенном. По-видимому, это связано с наличием в последнем антиоксиданта ВС-1. Необходимо также отметить, что при высоких концентрациях фурановых олигомеров увеличение периода индукции сопровождается ростом скорости поглощения кислорода в период индукции (Рис.3).

Были определены количества критической концентрации фурановых олигомеров, соответствующих точек перегибов на кривой «период индукции – концентрация антиоксиданта» 0,07 и 0,014% ($1,4 \cdot 10^{-3}$ и $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг), соответственно, для неочищенного и очищенного каучука. Критические концентрации фурановых олигомеров при окислении технического и очищенного каучука СКС-30 АРКМ-15 соответствуют 0,24 и 0,5%, что существенно выше, чем для дибутилфталата. Эффективные константы расхода фурановых олигомеров в каучуке СКС-30 АРКМ-15 равны $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для очищенного и $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для технического каучука, что свидетельствует о большом его влиянии на побочные реакции для торможения окисления эластомеров.

Рисунок 3. Кинетика поглощения кислорода при окислении очищенного (1,2,5) и неочищенного (3,4,6) СКС-30РП в отсутствие добавок (1,4) и в присутствии 10% ОПН (5,6) и МОПН (2,3); $T=160^{\circ}$

Исследования теплового старения композитов, стабилизированных фурановыми олигомерами, показали, что с увеличением продолжительности времени старения, наблюдается уменьшение относительного удлинения композитов, по сравнению с образцами, стабилизированными неазоном Д. По-видимому, в процессе теплового воздействия под действием фурановых звеньев, происходит дополнительное структурирование вследствие чего и происходит возрастание жесткости и уменьшение значений относительного удлинения композитов.

Заключение

Фосфатированной алкилоламидной жирной кислоты в качестве ускорителей вулканизации эластомеров позволяют целенаправленно регулировать структуру вулканизационной сетки при одновременном улучшении их важнейших технологических и многих эксплуатационных свойств. Установлено, что использование фурановых олигомеров в качестве пластификатора эластомерных композиций показало, что они,

являясь продуктом полифункционального действия, проявляя высокие пластифицирующие свойства, одновременно, увеличив клейкость резиновых смесей, прочностные показатели резин также, что они значительно активируют процесс, как серной, так и тиурамной вулканизации.

Установлена целесообразность применения фурановых олигомеров в качестве эффективных модифицирующих добавок для эластомерных композиций, что позволило осуществить целенаправленное регулирование структурных и физико-механических характеристик композиций без изменения технологии и аппаратного оформления существующего производства. Впервые показана возможность направленной модификации дибутилсебацината, дибутилфталата и поверхности минеральных наполнителей с помощью фурановых олигомеров и установлены научные основы процесса. Выявлена значительная роль фурановых олигомеров как важного компонента формирования трехмерных структур эластомерных композиций.

Список литературы:

1. Ахмаджонов А., Вапаев М.Д. Влияние модифицированного Ангренского каолина на кинетику вулканизации эластомерных композиций // *Universum:технические науки*. – 2019. - №1. - С.54-57.
2. Ибадуллаев А. Исследование свойств эластомерных композиций, пластифицированных фурановыми олигомерами // *Композиционные материалы*. – 2004. - №.1 - С.9-11.
3. Akhmadzhonov A., Teshabaeva E.U. Investigation of modified angren caoline as filling and activator of vulcanization of some elastomeric compositions // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. – 2018. Vol. 9-10 - P. 29-33.
4. Bukit N., Ginting E.M., Pardede I.S., Frida E., Bukit B.F. Mechanical properties of composite thermoplastic hdpe natural rubber and palm oil boiler ash as a filler // *Journal of Physics* - 2018. Vol. 1120. P. 1-8.
5. Ginting E.M., Bukit N., Motlan D.G., Frida E., Bukit B.F. Preparation and characterization of oil palm empty bunches powder as A filler of polypropylene natural rubber // *International. Journal Civil Engineering Technology* // 2019. Vol. 10, №6 - P.453–464.
6. Liu Y., Wang W., Wang A., Jin Z., Zhao H., Yang Y. Effect of vapor pressure on performance of sulfurized polyacrylonitrile cathodes for Li/S batteries // *RSC Advances* – 2016. №6 - P.106625–106630
7. Myint N.N., Aye T.T., Naing K.M., Wynn N. Performance study of the natural rubber composite with clay minerals // *Myanmar Academy of Arts and Science*. – 2008. Vol. 1. №6 - P.151–159.
8. Umarov A., Kamalova D. Investigation of ultrafine expansion in Epr studies of a polymer composition based on polystyrene // *AIP Conference Proceedings* – 2020. P.321–334.
9. Yusupbekov A.X., Ibadullaev A., Abdurashidov T.R., Akhmedov K.S. On the reinforcing effect of polysopreated systems in elastomeric compositions // *DAN SSSR*. – 1988. Vol. 301. №5 - P.1165-1166.

ЭЛЕКТРОНИКА

DOI - 10.32743/UniTech.2021.91.10.12397

ОПТОЭЛЕКТРОННОЕ МЕХАТРОННОЕ УСТРОЙСТВО
С ДИСТАНЦИОННЫМ УПРАВЛЕНИЕМ*Урозалиев Гайратжон Туронович**ст. преподаватель**Ферганского политехнического института,**Республика Узбекистан, г. Фергана**E-mail: urozaliev76@mail.ru*

OPTOELECTRONIC MECHATRONIC DEVICE WITH REMOTE CONTROL

*Gayratjon Urozaliev**Senior teacher**at Ferghana Polytechnic Institute,**Uzbekistan, Ferghana*

АННОТАЦИЯ

В статье анализируется двухпараметрическое оптическое оптоэлектронное устройство, определяющее степень изменения состава объектов, и построена структурная схема устройства для дистанционного мониторинга загрязнения окружающей среды или объектов управления. Рассмотрена структурная схема мехатронного устройства, которое дистанционно контролирует повреждение проверяемых объектов.

ABSTRACT

The article analyzes the two-parameter optical optoelectronic device, which determines the degree of change in the composition of objects, and draws up a structural diagram of the device for remote monitoring of damage to the environment or control objects. Structural diagram of mechatronic device, which remotely monitors damage of inspected objects, is considered.

Ключевые слова: мехатроника, оптоэлектронное устройство, импульс, светодиод, фотодиод, усилитель, устройство сравнения, измерительный прибор, генератор, триггер, делитель частоты, модулятор, микросхема, транзистор, аналого-цифровой преобразователь, микроконтроллер, исполняющее устройство.

Keywords: mechatronics, optoelectronic device, impulse, light-emitting diode, photo diode, amplifier, comparison device, measuring device, generator, trigger, frequency divider, modulator, chip, transistor, analog-digital converter, microcontroller, the executing device.

Сегодня, когда пандемия коронавируса распространяется по миру, принимаются меры по предотвращению проникновения и распространения коронавируса на предприятиях, в различных торговых центрах и на рынках. Следует отметить, что необходимость дистанционного измерения и контроля температуры человека и загрязнения окружающей среды на многих предприятиях и организациях, торговых центрах требует исследований в этой области и создания устройств экспресс (быстрого) мониторинга.

Конечно, исследования по созданию этих сложных биологических, небιологических тел и устройств управления процессами будут сосредоточены на перспективных областях науки и технологий, основанных на достижениях «интеллектуальных» машин, робототехники, микроэлектроники, информационных технологий и биотехнологий за прошлые годы

полвека. В частности, появление мехатроники не только создало спрос на новые технологии, но и радикально изменило отношение к техническим наукам.

Мехатроника - это интеллектуальная управляемая система движения, использующая взаимодействие специальной механики, электроники, электротехники и компьютерных технологий (синергетика), которая учит конструированию машин [1, 2].

Интеллектуальное управление - это управление искусственным интеллектом. В настоящее время искусственный интеллект разрабатывается на основе компьютерных технологий.

Принципы построения интеллектуально управляемых, т. е. мехатронных систем, целесообразно использовать при создании устройства для удаленного мониторинга ущерба окружающей среде или объектов управления.

Известно, что во многих случаях возникает необходимость автоматического управления составом объектов. К наиболее распространенным промышленным методам управления составом объектов относятся кондуктометрические, потенциометрические, оптические, титрометрические и радиоизотопные методы [3]. Распространение изображения в контрольном поле можно получить от «светодиод-фотодиода»,

используя то, что поле не является оптически однородным.

Рассмотрим структурную схему двухпараметрического оптического оптоэлектронного устройства, определяющего уровень состава объектов (рис. 1). На основе этой блок-схемы можно будет создать (спроектировать) принципиальную схему [4].

Здесь: БИ – блок импульсов; СД1, СД2- светодиоды; ОК- объект контроля; $\Phi 1$, $\Phi 2$ - световые потоки, проходящие или возвращающиеся через ОК; ФД1, ФД2 - фотодиоды; У1, У2-усилители; УС-устройство сравнения; ИУ-измерительное устройство.

Рисунок 1. Блок-схема оптоэлектронного устройства, контролирующего состав объектов

Для импульсного блока оптоэлектронного устройства могут использоваться следующие микросхемы и транзисторы:

1) микросхемы: - LM311, SN7400, SN74141, SN7474 и SN7490;

2) транзисторы: - 2SK58, BD333, BSX63 и U441.

На рисунке 2 показана блок-схема импульсного блока. Он состоит из генератора импульсов 1, триггера 2, делителя частоты 3, генератора экспоненциальной функции 4 и экспоненциального модулятора 5. Генератор импульсов построен на интегральной

схеме, вырабатывающей прямоугольные импульсы нужной амплитуды и частоты $n = 1000$ Гц. Эти импульсы поступают на триггер, который дает симметричные противофазные импульсы, а оттуда - на делитель частоты. Этот триггер построен на трех последовательно соединенных микросхемах типа SN7490, каждая микросхема имеет коэффициент деления $K = 10$ и общий коэффициент деления $K = 1000$. Прямоугольные импульсы падают с выхода делителя частоты на генератор экспоненциальной функции.

Рисунок 2. Структурная схема импульсного блока

Усиленный экспоненциальный импульс поступает на вход отражателя эмиттера, подключенного к модулятору. Таким образом, дискретные экспоненциальные импульсы усиливаются током в отражателях эмиттера, встроенных в транзисторы, и передаются на инфракрасные светодиоды СД1, СД2. Длины волн света инфракрасных светодиодов СД1 и СД2 бывают двух типов: один (скажем, СД1) соответствует основной длине волны, а другой (СД2) соответствует измеренной длине волны. Часть потока света, излучаемого светодиодами, который проходит (или возвращается) через объект управления, улавливается фотоприемниками. В фотоприемниках поток света преобразуется в электрический сигнал и передается на усилители. Усиленные сигналы поступают на устройство сравнения и сравниваются с базовыми

импульсами. Разница сигналов отражается на измерительном приборе.

На основе анализа научных исследований построим структурную схему мехатронного устройства, дистанционно отслеживающего повреждения объектов управления [4]. Мехатронное устройство, которое дистанционно контролирует повреждение проверяемых объектов (воздух, продукты питания, металл и другие человеческие предметы), состоит из следующих блоков и элементов: блок импульсов (БИ), светодиоды (СД1 СД2), фотодиоды (ФД1, ФД2), усилители (У1, У2) состоят из аналого-цифрового преобразователя (АЦП), микроконтроллеров AVR (МК), исполнительного механизма (ИМ) и нейтрализующего устройства (НУ). Блок-схема устройства представлена на рисунке 3.

Рисунок 3. Блок-схема оптоэлектронного мехатронного устройства, дистанционно контролирующего объектами

Заключение. Предложено мехатронное оптоэлектронное устройство для дистанционного контроля состава объектов.

Рассмотрено структурная схема двухпараметрического оптического оптоэлектронного устройства, определяющего уровень состава объектов (рис. 1).

Подобраны необходимые микросхемы и элементы для импульсного блока.

На основе анализа научных исследований построена структурная схема мехатронно-оптоэлектронного устройства для дистанционного контроля состояния объектов.

Список литературы:

1. Пупков К.А. Мехатроника. Учебное пособие.-М.:РУДН, 2008.- с. 7.
2. Готлиб Б.М., Вакалюк А.А. Введение в специальность “Мехатроника и робототехника”. Курс лекций. - Екатеринбург: УрГУПС, 2012. – С. 17.
3. Ключев В.В. (ред.) Неразрушающий контроль. Справочник. — В 7 т. — Том 1. — В 2 кн. — Ф.Р. Соснин. — М.: Машиностроение, 2008. — 323 с.
4. Бутаев Т. Суюкликлар таркибини назорат килувчи оптоэлектрон курилма. Материалы ИВ Международной конференции по оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро-и нано структурах. -Фергана, 2018. - III часть, с. 115-117.

Научный журнал

**UNIVERSUM:
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ**

№ 10(91)
Октябрь 2021

Часть 4

Свидетельство о регистрации СМИ: ЭЛ № ФС 77 – 54434 от 17.06.2013

Издательство «МЦНО»
123098, г. Москва, улица Маршала Василевского, дом 5, корпус 1, к. 74
E-mail: mail@7universum.com
www.7universum.com

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3
16+